

[19]中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1131284A



[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95120514.5

[43]公开日 1996年9月18日

[51]Int.Cl⁶

G03G 9/08

[22]申请日 95.12.5

[30]优先权

[32]94.12.5 [33]JP[31]329298 / 94

[71]申请人 佳能株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 稲叶功二 中村达哉

千叶建彦 石山孝雄

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 陈季壮

权利要求书 3 页 说明书 55 页 附图页数 7 页

[54]发明名称 静电影像显影用的调色剂

[57]摘要

静电影像显影用的调色剂包括 (a) 重均粒径 1—9μm 的调色剂颗粒, (b) 平均粒径 10—90nm 的疏水无机细粉和 (c) 疏水硅化合物细粉。后者平均粒径是 5—30nm 和粒径分布是含有 15—45%、5—30nm 的颗粒, 30—70% 3—60nm 的颗粒和 5—45% 至少 60nm 的颗粒, 其粗颗粒的宽颗粒尺寸分布, 可阻止疏水无机细粉末粘结在调色剂颗粒表面, 在大量纸上连续成像时调色剂也具有稳定的性能。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 一种静电影像显影用的调色剂，包括：(a)重均颗粒尺寸为 $1-9\mu m$ 的调色剂颗粒，(b)平均颗粒尺寸为 $10-90nm$ 的疏水无机细粉末和(c)疏水硅化合物细粉末；

其中疏水硅化合物细粉末的平均颗粒尺寸为 $5-30nm$ ，颗粒尺寸分布是含有 $15-45\%$ (数目)的尺寸在 $5-30nm$ 的颗粒， $3-70\%$ (数目)的尺寸为 $30-60nm$ 的颗粒和 $5-45\%$ (数目)的尺寸至少为 $60nm$ 的颗粒。

2. 根据权利要求 1 的调色剂，其中所说的调色剂颗粒的形状因数 SF—1 是 $100-150$ ，形状因数 SF—2 是 $100-140$ 。

3. 根据权利要求 2 的调色剂，其中所说的调色剂颗粒的形状因数 SF—1 是 $100-140$ ，形状因数 SF—2 是 $100-130$ 。

4. 根据权利要求 3 的调色剂，其中所说的调色剂颗粒的形状因数 SF—1 是 $100-130$ ，形状因数 SF—2 是 $100-125$ 。

5. 根据权利要求 1 的调色剂，其中所说的调色剂颗粒的重均颗粒尺寸是 $2-8\mu m$ 。

6. 根据权利要求 1 的调色剂，其中所说疏水无机细粉末的平均颗粒尺寸是 $20-80nm$ 。

7. 根据权利要求 1 的调色剂，其中所说疏水无机细粉末由一种选自二氧化钛、氧化铝、钛酸锶、氧化铈、氧化镁、四氯化三硅、碳化硅、硫酸钙、硫酸钡、碳酸钙、氟化碳的物质形成。

8. 根据权利要求 1 的调色剂, 其中所说的疏水无机细粉末由疏水二氧化钛细粉末组成。

9. 根据权利要求 1 的调色剂, 其中所说的调色剂颗粒由通过在水介质中聚合一种可聚合的单体混合物制备的调色剂颗粒组成, 该混合物包括为聚合单体, 剥离剂和着色剂。

10. 根据权利要求 9 的调色剂, 其中所说的调色剂颗粒包括粘合剂树脂、剥离剂和着色剂。

11. 根据权利要求 10 的调色剂, 其中所说的调色剂颗粒中每 100 份(重)的粘合剂树脂含 10—40 份(重)的剥离剂。

12. 根据权利要求 9 的调色剂, 其中所说的调色剂颗粒的形状因数 SF—1 是 100—150 和 SF—2 是 100—140。

13. 根据权利要求 12 的调色剂, 其中所说的调色剂颗粒的形状因数 SF—1 是 100—140 和 SF—2 是 100—130。

14. 根据权利要求 13 的调色剂, 其中所说的调色剂颗粒的形状因数 SF—1 是 100—130 和 SF—2 是 100—125。

15. 根据权利要求 9 的调色剂, 其中所说的调色剂颗粒的重均颗粒尺寸是 2—8 μm , 所说的疏水无机细粉末的平均颗粒尺寸是 20—80nm。

16. 根据权利要求 1 的调色剂, 每 100 份(重)调色剂颗粒中含有 0.05—3.5 份(重)疏水无机细粉末和 0.05—1.5 份(重)的疏水硅化合物细粉末。

17. 根据权利要求 1 的调色剂, 其中所说的疏水硅化合物细粉末包括二氧化硅或硅氧烷树脂的疏水细粉末。

18. 根据权利要求 9 的调色剂, 其中所说的剥离剂包括一种

选自链烷烃蜡、聚烯烃蜡、高级脂肪酸、高级脂肪金属盐、长链烷醇、酰胺蜡、酯蜡和聚亚甲基蜡的物质。

19. 根据权利要求 1 的调色剂，其中所说的疏水硅化合物细粉末含有 45—70% (数目) 的尺寸为 30—60nm 的颗粒。

20. 根据权利要求 19 的调色剂，其中所说的疏水硅化合物细粉末含有 5—70% (数目) 的尺寸为 30—60nm 的颗粒。

21. 根据权利要求 1 的调色剂，其中所说的疏水无机细粉末的摩擦电荷的绝对值最多是 45mC/kg，所说的疏水硅化的细粉末的摩擦电荷的绝对值是 50—300mC/kg。

22. 根据权利要求 21 的调色剂，其中所说的疏水无机细粉末的摩擦电荷的绝对值最多是 30mC/kg，所说的疏水硅化合物细粉末的摩擦电荷的绝对值是 70—250mC/kg。

23. 根据权利要求 1 的调色剂，其中所说的水无机细粉末的疏水性为 20—80%，所说的疏水硅化合物细粉末的疏水性为 30—80%。

说 明 书

静电影像显影用的调色剂

本发明涉及一种应用在静电复制术或静电记录的静电影像显影用的调色剂。

至今的各种静电复制方法为人所知，公开在美国专利号 2,297,261, 3,666,363, 4,071,361 等等中。在这些方法中用各种方式把静电潜影显示在含有光电导体的光敏元件上并接着用调色剂显影。在任选地转印到接受转印的材料如纸上以后，最后的调色剂像通过加热，加压加热和加压或用有溶解力的蒸气处理进行固像以得到复制品或打印件。保留在光敏元件上未被转印的残余调色剂用各种方式清洁并重复上述步骤。作为一种清洁装置，由一个挤压光敏元件的橡胶状弹性体材料的清洗刮刀组成的刮刀式清洗装置被广泛使用，因为它具有结构简单、尺寸小和经济的优点。

近年来，这样的成像装置不仅用作用于复制原件的办公用复印机而且也用作计算机输出的打印机和个人复印器。

除了以激光打印机为代表的打印机外，在平纸传真机装置领域也取得了很大进步。因此这样的成像装置要求其体积小和重量轻并能提供高质量的影像和高的可靠度。因此在此所用的调色剂要求有较高的和改进的性能。

作为一种形成高质量影像的方法，已提出使用一种小颗粒尺寸

的调色剂，但小颗粒尺寸调色剂易于在光敏元件和清洁刮刀之间引起调色剂滑落或脱掉，这样导致清洁失败。为此原因，已经采取各种方法，例如在光敏元件和清洁刮刀之间增加接触压力或通过改变清洁刮刀材料增加和光敏元件的摩擦系数。然而这些措施易于碰到困难，例如在清洁刮刀边缘出现裂纹，和如果刮刀装得阻碍了光敏元件的运动会出现清洁刮刀反转。此外在对大迭纸进行成像时，象痕迹或划痕或调色剂材料成膜一类的损害很容易出现在光敏元件的表面上，这样导致影像质量下降。

因此要求调色剂具有小的颗粒尺寸和可靠度高的清洁能力组合特性。

此外，小颗粒尺寸调色剂容易带大量摩擦电荷并因此在转印时出现困难。因此，提高调色剂影像从光敏元件表面接受转印材料或从光敏元件表面到中间转印元件和从中间转印元件到接受转印材料的转印能力变成了一个用于提高影像质量和减少清洗步骤中的困难的重要因素。

美国专利号 4, 626, 487(相应于日本公开专利申请(JP-A) 60—32060) 提出在调色剂颗粒的混合物中即使用有很大的 BET 比表面积的无机细粉末也使用有很小的 BET 比表面积的无机细粉末。然而当使用一种有小颗粒尺寸的调色剂，也希望该调色剂有较好的转印能力和较好的清洁能力。

本发明的总目的是提供一种能解决上述问题的静电影像显影用的调色剂。

本发明的更具体目的是提供一种在对大量纸的连续成像上有优异性能的静电影像显影用的调色剂。

本发明的另一个目的是提供一种有很高的转印能力的静电影像显影用的调色剂。

本发明的另一个目的是提供一种有优异的清洁能力的静电影像显影用的调色剂。

本发明的再一个目的是提供一种在对大量纸的连续成像期间几乎不引起外部添加物劣化的静电显影用的调色剂。

根据本发明，提供一种静电影像显影用的调色剂，包括：(a)重均颗粒尺寸为 $1-9\mu m$ 的调色剂颗粒，(b)平均颗粒尺寸为 $10-90nm$ 的疏水无机细粉末和(c)疏水硅化合物细粉末；

其中疏水硅化合物细粉末有 $5-30nm$ 的平均颗粒尺寸和这样的颗粒尺寸分布，该分布是含有15—45%(数目)的尺寸为 $5-30nm$ 的颗粒，30—70%(数目)的尺寸为 $30-60nm$ 的颗粒和5—45%(数目)的尺寸至少为 $60nm$ 的颗粒。

在考虑本发明的优选实施方案的下述说明书以及附图后，本发明的这些目的和其它目的，特征和优点变得更明显。

图1—4分别表示疏水硅细粉末(A)—(D)的颗粒尺寸分布。

图5是一种成像装置示意图，通过混合本发明的调色剂和磁载体制备的磁刷显影用的双组分显影剂适合应用到此成像装置。

图6是一种全色复印机的示意图。

图7是一种包含中间转印元件的成像装置的示意图。

图8A和8B是调色剂的形状因数SF—1和SF—2的说明。

图9是一种封有剥离剂的调色剂颗粒的剖面图。

图10是用于测量粉末试样的摩擦电荷的装置说明。

作为一种提高影像质量的方法，已知是使用小颗粒尺寸的调色

剂颗粒。然而如果调色剂颗粒在尺寸上减少以提供一个大的平均颗粒尺寸，会引起最后的调色剂颗粒在转印阶段中有低的流动性和低的转印率。为此原因，可以使用流动性改进剂例如二氧化硅细粉末来改善小平均颗粒尺寸的调色剂颗粒。然而在对大量纸的连续成像中，流动性改进剂容易嵌入到调色剂颗粒的表面并且使流动性降低的最后的调色剂颗粒聚集而未被在显影剂容器中使用，这样会使调色剂的性能降低。此外，平均颗粒尺寸小的调色剂颗粒在连续长时间的清洁阶段难以用清洁元件，例如清洁刮刀或清洁辊，从静电影像载带元件，例如光敏元件上除去，这样容易引起清洁失败。

在本发明中，平均颗粒尺寸为 10—90nm 的疏水无机细粉末作为流动性改进剂加入到重均颗粒尺寸为 1—9 μm 的调色剂颗粒中，为了长时间保持疏水无机细粉末的加入作用，还要加入平均颗粒尺寸为 30—120nm 和有一个宽的颗粒尺寸分布的疏水硅化合物细粉末，该分布是含有 15—45% (数目) 的尺寸为 5—30nm 的颗粒，30—70% (数目) 的尺寸为 3—60nm 的颗粒和 5—45% (数目) 的尺寸至少为 60—nm 的颗粒。

本发明中应用的调色剂颗粒的重均颗粒尺寸为 1—9 μm (优选 2—8 μm)，通过精确复制类似潜像或微细点浅像会产生高质量图像。此外优选地调色剂颗粒有一个至多 35% 的颗粒尺寸数基偏差系数 (A 或 A_{vN})。重均颗粒尺寸小于 1 μm 的调色剂颗粒容易在静电影像载带元件如光敏元件或中间转印元件上留下大量转印残余颗粒并且由于图像模糊和转印失败使影像出现不规则，这样不适合于用作调色剂而在本发明中使用。在调色剂颗粒的重均颗粒尺寸大于 9 μm 的情况下，调色剂易于熔融粘着到光敏元件表面和中间转印元件上。

如果调色剂颗粒的数基的颗粒尺寸偏差系数大于 35%，会促进这些问题的出现。

调色剂颗粒的颗粒尺寸分布可用各种方法测量，但这里提到的数据是基于用 Coulter 计数器 (“Model TA - II” 或 “MULTISIHER”，各自可从 Coulter Electrrics Inc. 得到) 用下述方式测量。

更具体地说，把用于输出数基分布和体积基分布的接口 (从 Nikkaki K. K. 得到) 和一个人计算机 (“CX-1”，从 Canon K. K. 得到) 连接到一个 Coulter 计数器上。通过使用试剂级氯化钠可制备电解液，即一种大约 1% 的 NaCl 水溶液或使用一种商业电解液 (例如 “ISOTON II”，从 Coulter Scientific Japan K. K. 得到)。把 0.1—5ml 的表面活性剂 (优选烷基苯磺酸盐) 加入到 100—150ml 这样的电解液中，和再加入 2—20mg 的调色剂试样。悬浮在电解液中的试样通过超声分散器进行分散处理 1—3 分钟。接着把试样液体加到孔径尺寸为 100 μm 或 50 μm 的 Coulter 计数器中以得到范围在 2—40 μm 或 1—20 μm 的数基颗粒尺寸分布，从中可推导为表征本发明调色剂的参数。

调色剂颗粒的数基颗粒尺寸偏差系数 A 或 $A_{AN} (\%)$ 可从下式计算：

$$A \text{ 或 } A_{AN} (\%) = [S/D_1] \times 100$$

其中 S 表示在调色剂颗粒的数基颗粒尺寸分布上的标准误差，和 D_1 表示调色剂颗粒的数均颗粒尺寸 (μm)。

在本发明中用的调色剂颗粒包括一种粘合剂树脂，可以是苯乙烯—(甲基)丙烯酸酯共聚物，聚酯树脂或苯乙烯—丁二烯共聚物。

在通过聚合直接生产调色剂颗粒的方法中，上述树脂单体可优选使用。其具体例子包括：苯乙烯；苯乙烯衍生物，如邻位(间位或对位)甲基苯乙烯，和间位(或对位)乙基苯乙烯；(甲基)丙烯酸酯单体，如(甲基)丙烯酸甲酯，(甲基)丙烯酸乙酯，(甲基)丙烯酸丙酯，(甲基)丙烯酸丁酯，(甲基)丙烯酸辛酯，(甲基)丙烯酸十二烷酯，(甲基)丙烯酸十八烷基酯，(甲基)丙烯酸二十二烷基酯，(甲基)丙烯酸 2—乙基己基酯，(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯，和(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯；及其它乙烯基单体，如丁二烯，异戊二烯，环己烯，(甲基)丙烯腈，和丙烯酰胺。这些单体可单个或混合使用以便提供一种具有理论玻璃化转变温度(如“聚合物手册”(第 2 版Ⅲ)第 139—192 页所述)(John Wiley & Sons Inc. 出版)为 40—75℃的聚合物。如果玻璃化转变温度在 40℃以下，得到的调色剂趋于具有较低的贮藏稳定性和较低的连续成像性能。另一方面，超过 75℃时，会使调色剂具有高的可固定温度并且由于各个色彩调色剂的混合不充分、尤其在全色成像的情况下易于产生劣质的彩色复现性，并进一步倾向于导致清晰度差的 OHP 透明性。

可通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定粘合剂树脂的分子量。就具有芯—壳结构的调色剂来说，GPC 测定可大致如下进行：使用索格利特萃取器用甲苯溶剂萃取调色剂 20 小时，接着通过一个旋转蒸发器蒸出甲苯以回收萃取液，并用能够溶解低软化点物质而不溶解外壳树脂的有机溶剂(如：氯仿)充分冲洗萃取液以分离残余物。残余物溶解于四氢呋喃(THF)并且用孔径为 0.3μm 的抗溶剂膜滤器过滤溶液以分离出试样溶液(四氢呋喃溶液)，然后用 GPC 装置(“150C”，可从 Waters Co. 得到)和多个柱的组合(例如：A—801，

802, 803, 804, 805, 806 和 807; 可从 Showa Denko K. K. 得到)对试样溶液进行 GPC 测试参照基于标准聚苯乙烯试样制得的标准曲线得到分子量分布。用于本发明的粘合剂树脂优选具有用这种方法测得的分子量分布, 数均分子量(M_n)为 $5 \times 10^3 - 10^6$, 和能提供比率(M_w/M_n)为 2—100 重均分子量。

本发明所用的着色剂包括下述的黄, 品红和青蓝着色剂, 还包括含有炭黑、磁性材料或下述的黄/品红/青着色剂的黑色着色混合物。

黄色着色剂主要包括: 缩合偶氮化合物, 异二氢吖啶酮化合物, 蒽醌化合物, 偶氮金属络合物, 次甲基化合物和芳胺化合物。其中特别适合的例子包括:C. I. 颜料黄 12, 13, 14, 15, 17, 62, 74, 83, 93, 94, 95, 109, 110, 111, 128, 129, 147, 168 和 180。

品红色着色剂主要包括: 缩合偶氮化合物, 二酮吡咯化合物, 蒽酮, 噻吖啶酮化合物, 碱性染料色淀化合物, 萘酚化合物, 苯并咪唑酮化合物, 硫靛蓝化合物和北化合物。特别优选的具体例子包括:C. I. 颜料红 2, 3, 5, 7, 23, 48 : 2, 38 : 3, 48 : 4, 57 : 1, 81 : 1, 144, 146, 166, 169, 177, 184, 185, 202, 206, 220, 221 和 254。

青色着色剂主要包括: 铜酞菁化合物及其衍生物, 蒽醌化合物和碱性染料色淀化合物。其中特别合适例子是:C. I. 颜料蓝 1, 7, 15, 15 : 1, 15 : 2, 15 : 3, 15 : 4, 60, 62 和 66。

着色剂可单独、混合地或以固溶态使用。合适地选择着色剂的因素是, 例如色调, 饱和性, 亮度, 耐气候性, OHP 透明性和在调色剂颗粒中的分散性。这样的着色剂的加入量是每 100 份重的粘合剂树脂中加入 1—20 份(重)着色剂。

不象其它的着色剂，作为黑色料的磁性材料的用量优选为每 100 份(重)粘合剂树脂 40—150 份(重)。

本发明中的电荷控制剂是已知的，优选是无色的，对调色剂的充电速度快并使调色剂稳定地保持一定的电荷。在通过直接聚合制备调色剂时，优选使用几乎不阻止聚合和几乎不溶于水介质中的电荷控制剂。负电荷控制剂的具体实例包括：水杨酸，烷基水杨酸，二烷基水杨酸，萘甲酸，二羧酸金属化合物，磺酸，侧链上有羧基的聚合化合物，硼化合物，脲化合物，硅化合物和芳烃。正电荷控制剂的实例包括季铵盐，在侧链上有季铵盐的聚合物，胍化合物和咪唑化合物。电荷控制剂的优选加入量为每 100 份(重)树脂 0.5—10 份(重)。然而电荷控制剂并不必须加入，例如可通过应用在两组分显影系统中的载体摩擦起电或通过用刮刀元件或套筒元件摩擦起电的正向应用，省去在调色剂颗粒中加入这样的电荷控制剂。

为了使调色剂具有高的固像性和抗污损性能，优选在调色剂颗粒中加入一种剥离剂。该剥离剂优选含有一种软化点为 40—150°C 的低软化点化合物。此外优选使用在 DSC 曲线上主要的热吸收峰温度(后面也称“熔点”)为 30—120°C，更优选为 40—150°C(按照 ASTM D3418—8 测定)的化合物。若峰温低于 30°C，剥离剂会有很弱的自粘结力，这样会使耐高温污损抵抗力减弱。另一方面，如果峰温高于 120°C，固像温度变高并难于使固像表面光洁，这样会使颜色混合性能差。此外，在通过直接聚合生产调色剂颗粒时，在高的峰温情况下，在颗粒形成过程中剥离剂易于在用于颗粒形成和聚合的水介质中析出。

用差示扫描量热计(例如“DSC—7”，可从 Perkin—Elmer

Corp.)可测量剥离剂的热吸收峰温。利用铟和锌的熔点可进行检测器的温度校正，和基于铜的熔化进行热容量的校正。试样放入铝锅并以10°C/分的升温速率进行DSC测量，空锅作对照。

剥离剂的实例包括：链烷烃蜡，聚烯烃蜡，聚亚甲基蜡例如Fischer-Tropsche蜡，酰胺蜡，高脂肪酸，高脂肪酸金属盐，长链烷醇，酯蜡和上述物质的衍生物(例如，上述的接枝产物和嵌段化合物)。

全色复印机上所用调色剂要求包括各颜色的调色剂，在固像阶段能进行充分的混色，以提高OHP影像的彩色复制性和透明性。同黑色调色剂相比，彩色调色剂一般优选包括一种迅速熔化和低分子量的树脂。普通黑色调色剂通常使用一种有相对较高结晶度的剥离剂(以聚乙烯蜡或聚丙烯蜡为代表)以便在固像阶段提高耐高温污损性。然而，当用于全色调色剂时，这种结晶剥离剂会使OHP透明影像的透明性变差。为此，普通彩色调色剂不含剥离剂但提高其耐高温污损性是通过向固像辊上均匀涂硅酮油等等实现的。然而含有用此方式得到的固定的调色剂像的复印件或图片产品会由于其表面的过量硅油给人一种不愉快的感觉。

因此，作为彩色调色剂中的剥离剂，优选使用一种含有至少一个(优选二个或多个)有至少10个、优选18个碳原子的长链烷基，以提供耐高温污损性而不影响OHP影像的清晰度。

近年来，已越来越需要在记录纸(转印纸)的两面形成全色影像。在形成这种两面影像时，在正面先形成调色剂影像的转印纸再次通过固像装置而在背面形成影像，这样要进一步考虑调色剂的高温污损性。为此，优选加入本发明的剥离剂。具体地说，优选加入量为每100份(重)粘合剂树脂5—40份(重)剥离剂，更优选10—40份

(重)。低于 5 份(重)时,不能提供足够的耐高温污损性并且污损现象容易出现在两面成像期间的背面成像中。超过 40 份(重)时,在调色剂生产的粉化阶段期间容易出现调色剂熔化粘结在装置上,或在按照聚合方法制造调色剂颗粒期间易于出现调色剂颗粒的粘结,这样使得调色剂颗粒的颗粒尺寸分布较宽。

本发明中的调色剂颗粒通过粉化方法制造,其中包括粘合剂树脂、剥离剂、着色剂和电荷控制剂的原料通过压力捏合机,挤出机或介质分散器进行均匀分散,所得捏合混合物机械地或通过撞击喷射流中的目标粉化成所述的调色剂颗粒,随后使调色剂颗粒任意选择地光洁和成球状并进一步分选以得到尖的颗粒尺寸分布。调色剂颗粒也可通过一种把调色剂组分的熔融混合物由盘式或多流式喷嘴喷入到空气中的方法(该方法公布在日本专利公告(JP-B)56—13945);由悬浮聚合直接制备调色剂的方法公布在 JP-B36—10231,日本公开专利申请(JP-A)59—53856 和 JP-A 59—61842);一种直接在一种单体可溶而最终聚合物不溶的水性有机溶剂中制备调色剂的分散聚合法;或一种以无皂聚合方法为代表的乳液聚合方法(其中通过在水溶极性聚合引发剂的存在下的直接聚合制备调色剂)而制造。

在本发明中,为了进一步提高调色剂转印能力,调色剂颗粒优选形状因数 SF—1 为 100—150,更优选 100—125,进一步优选 100—110,形状因数 SF—2 为 100—140,更优选 100—130,进一步优选 100—125。当形状因数 SF—1 和 SF—2 接近 100 时,加入到调色剂颗粒中的外部添加物易于嵌入到调色剂颗粒表面,这样降低了其添加的效果。然而,通过加入本发明中具有一个特定颗粒尺寸分布的疏

水硅化合物细粉末，可有效抑止外部加入到调色剂颗粒中的添加物的，例如流动性改进剂劣化。

形状因数 SF—1 或 SF—2 可如下测定。

选出通过场致发射扫描电镜(FE-SEM)(例如，“S-800”，从 Hitachi Ltd. 得到)在 500 放大倍数下看到的 100 个调色剂影像并随机取样。通过接口把最终的调色剂像的数据输入到影像分析仪(例如，“LuzexIII，可从 Nireco K. K. 得到)其中 SF—1 和 SF—2 基于下列方程测定：

$$SF-1 = [(MXLNG)^2 / AREA] \times (\pi/4) \times 100,$$

$$SF-2 = [(PERI)^2 / AREA] \times (1/4\pi) \times 100,$$

其中 $MXLNG$ 表示调色剂颗粒的最大直径， $AREA$ 表示调色剂颗粒的投影面积， $PERI$ 表示调色剂颗粒的周长(即外表面周长)，如在图 8A 和 8B 所示。

形状因数 $SF-1$ 表示偏离图 8A 所示球体的程度，形状因数 $SF-2$ 表示各个调色剂颗粒的不规则程度。

用一种包含熔化捏合和粉化步骤的方法(所谓的“粉化方法”)制备的调色剂颗粒其形状不规则并且通常 $SF-1$ 大于 150 和 $SF-2$ 大于 140。在使用全色复印机时其中可显影和转印多个调色剂像，同仅使用黑色调色剂的单色(黑白)复印机相比，在光敏元件上增加了调色剂颗粒量。因此，仅用形状不规则的普通调色剂颗粒难于提高调色剂颗粒的转印能力。此外如果形状不规则的这种调色剂颗粒用在全色复印机上，在光敏元件的表面或中间转印元件的表面由于多个元件例如光敏元件和清洁元件、中间转印元件和清洁元件以及光敏元件和中间转印元件之间的剪切力或摩擦力的作用易于发生调

色剂颗粒的粘结或成膜。这样，在形成全色影像时，难于均匀转印调色剂像。此外，如果使用中间转印元件，会出现颜色不均匀和颜色不协调方面的问题，这样不容易输出稳定的高质量全色图像。

当调色剂颗粒具有 150 以上的 SF-1 时，调色剂颗粒的形状不同于球形，而是接近于不规则的形状，因而在从静电影像载带元件转印到中间转印元件上时使调色剂像的转印效率降低。结果，也证实了在从中间转印元件转印到转印接收材料时调色剂影像转印效率的降低。为了提高调色剂影像的转印效率，调色剂颗粒的 SF-1 优选为 100—140，更优选为 100—130。

当调色剂颗粒具有 140 以上的 SF-2 时，调色剂颗粒的表面不光滑，而是凹凸不平的，因此上述的两个转印效率（即，从静电影像载带元件到中间转印元件和从中间转印元件到转印接收材料）容易被降低。为了提高调色剂影像的这些转印效率，调色剂颗粒的 SF-2 优选为 100—140，更优选为 100—130，最好为 100—125。

如上所述，调色剂颗粒优选具有较高的球形度（即，SF-1 接近于 100）并且还要具有均匀的表面形状或表面不平坦性的程度降低（即，SF-2 接近于 100），以便进一步提高上述的转印效率。因此，调色剂颗粒的 S-1 优选 100—125，其 SF-2 优选为 100—130，特别是 SF-1 为 100—110、S-2 为 100—125。

转印效率可通过如下测定转印率进行评价。

转印到中间转印元件上的转印率 $A(\%)$ 可如下测定。在静电影像载带元件上形成调色剂像（像密度大约 1.5），用透明粘合带取样，用 Macbeth 光密度计或颜色反射光密度计（例如，X-Rite Co. 制造的颜色反射光密度计“X-RITE404A”）测定其像密度 (d_1)。接着，在

静电影像载带元件上形成完全相同的调色剂像，将其转印到中间转印元件上，用同样的透明粘合带取样，测定其像密度(d_2)。

由结果如下计算从静电影像载带元件到中间转印元件的转印率 $A(\%)$ ：

$$A(\%) = [(从中间转印元件取样的调色剂像的像密度(d_2)) / (从静电影像载带元件取样的调色剂像的像密度(d_1))] \times 100。$$

同样，进一步将调色剂像从中间转印元件转印到转印接收材料(记录纸)上并用透明粘合带对转印影像再次取样，测定其影像密度(d_3)。

然后，如下计算转印率 $B(\%)$ ：

$$B(\%) = [(从转印接收材料取样的调色剂像的像密度(d_3)) / (从中间转印元件取样的调色剂像的像密度(d_2))] \times 100$$

然后，如下计算总转印率 $C(\%)$ ：

$$C(\%) = A(\%) \times B(\%) / 100。$$

按照粉碎方法生产调色剂很难得到形状因数 $SF-1$ 为100—150的调色剂颗粒。用熔喷法制备的调色剂其 $SF-1$ 可在这一规定的范围内，但容易具有较宽的粒径分布。用分散聚合法制备的调色剂显示出极窄的颗粒大小分布，但该方法只允许在较窄的范围内选择所用的材料，由于所用的有机溶剂容易在处理废溶剂和溶剂的可燃性方面发生困难，因此需要复杂的设备和麻烦的操作。以无皂聚合法为代表的乳液聚合法在相对均匀的调色剂颗粒大小方面是有效的，但乳化剂和聚合引发剂端基会保留在调色剂颗粒表面上，在某些情况下环境特性变差。

在本发明中，特别优选的是通过悬浮聚合法在常压或升高压力

条件下生产调色剂颗粒，由此可相对容易地生产粒径为 4—8 μm 且具有窄粒径分布的细调色剂颗粒，以便 $F-1$ 控制在 100—150 范围内。采用接种聚合法也是优选的，其中单体吸附于一次得到的聚合颗粒上并在聚合引发剂的存在下聚合。

另一优选类型的用于本发明的调色剂颗粒其形状因数 $SF-1$ 可为 100—150，优选为 100—140，更优选为 100—130，每 100 份(重量)的粘合剂树脂中含有 5—40 份(重量)的剥离剂，并且具有芯—壳结构，其中剥离剂包封在粘合剂树脂的外壳内，这一点通过用透射电子显微镜(TEM) 观察得到证实。通过悬浮聚合法可直接生产具有这种结构的调色剂。

在将大量的剥离剂掺入调色剂颗粒以便提供良好的固像性的情况下，将剥离剂封装在树脂的外壳内实质上是必不可少的。如果不进行这样的包封，则不采取特殊的冷冻粉碎法就不能将调色剂颗粒充分粉碎，并且会导致生成的调色剂颗粒具有较宽的粒径分布且容易使调色剂颗粒熔融粘着到仪器的壁上。这样的冷冻粉碎需要复杂的仪器以避免水份冷却到仪器上，如果水份被调色剂颗粒所吸附，则需要附加的干燥步骤。调色剂颗粒中的剥离剂的这种包封结构可通过这样的方法获得：选择在含水介质中具有极性的剥离剂，该极性低于主要单体组分的极性，向其中加入少量极性更大的树脂或单体，得到具有芯—壳结构的调色剂颗粒，调色剂的粒径及其分布可通过改变难溶于水的无机盐或起保护性胶体作用的分散剂的种类和用量；通过控制机械设备条件，如转子圆周速度、程数和包括搅拌叶片的形状在内的条件；和/或通过控制容器的形状和含水介质中的固含量加以控制。

可以用下列方法观察调色剂颗粒的横截面。将样品调色剂颗粒充分分散于冷固化环氧树脂中，然后在 40°C 硬化 2 天。将硬化产物用四氧化三钉，需要时连同四氧化三锇一起进行染色并用具有金刚石切刀的切片机切成薄片。通过透射电子显微镜观察形成的薄片样品以确认调色剂颗粒的剖面结构。可优先选用四氧化三钉进行染色以便利用低软化点化合物与外层树脂间结晶度的差别产生对比度。图 9 显示了调色剂颗粒的典型优选的横截面，其中剥离剂 92 包封在外壳树脂 91 中。

为了将剥离剂包封在调色剂颗粒中，特别优选的是在单体组合物中加入一种极性树脂，这种极性树脂的优选示例可以包括苯乙烯—(甲基)丙烯酸酯共聚物、马来酸基共聚物、饱和聚酯树脂和环氧树脂。特别优选的是极性树脂没有能够与外层树脂或构成外层树脂的乙烯基单体反应的不饱和基团，这是因为若极性树脂具有不饱和基团，则不饱和基团会导致与乙烯基单体发生交联反应，因而产生具有很高分子量的外层树脂，由于颜色混合特性差，这是不利的。

可用于直接聚合的聚合引发剂的示例可以包括：偶氮和重氮型聚合引发剂，如 2,2'-偶氮二(2,4—二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二异丁腈、1,1'-偶氮二(环己烷—2—腈)、2,2'-偶氮二-(4—甲氧基—2,4—二甲基戊腈)、偶氮二异丁腈；和过氧化物型聚合引发剂如过氧化苯甲酰、过氧化甲乙酮、过氧碳酸二异丙酯、氢过氧化枯烯、过氧化 2,4—二氯苯甲酰和过氧化月桂酰。聚合引发剂的加入量依据所要达到的聚合度而变化。聚合引发剂的用量一般可在大约 0.5—20% (重量) 范围内(以聚合单体的重量计算)。聚合引发剂依据所用的聚合方法而稍有改变，在参照 10 小时半衰期温度下既可以单独使

用也可以混合使用。

为了控制生成的粘合剂树脂的分子量，也可以加入交联剂、链转移剂、聚合抑制剂等。

在通过使用分散稳定剂的悬浮聚合生成调色剂颗粒时，优选的是在水分散介质中使用无机和/或有机分散稳定剂。无机分散稳定剂示实例可以包括：磷酸三钙，磷酸镁，磷酸铝，磷酸锌，碳酸钙，碳酸镁，氢氧化钙，氢氧化镁，氢氧化铝，硅酸钙，硫酸钙，硫酸钡，膨润土，硅石和氧化铝。有机分散稳定剂的示例可以包括：聚乙烯基醇，明胶，甲基纤维素，甲基羟丙基纤维素，乙基纤维素，羧甲基纤维素钠盐，聚丙烯酸及其盐和淀粉。这些分散稳定剂可优选在水分散介质中使用，其用量为每 100 份(重量)聚合单体混合物中含 0.2—20 份(重量)分散稳定剂。

在使用无机分散稳定剂的情况下，可以使用市售产品本身，但也可以在分散介质中就地制备稳定剂以便得到其细颗粒。就磷酸三钙而言，例如适当的方法是在强烈搅拌下使磷酸钠水溶液与氯化钙水溶液混合以在含水介质中生成磷酸三钙颗粒。

为了进行分散稳定剂的精细分散，结合使用 0.001—0.1% (重量) 的表面活性剂也是有效的，由此可促进稳定剂的预定功能。表面活性剂的示例可以包括：十二烷基苯磺酸钠，十四烷基硫酸钠，十五烷基硫酸钠，辛基硫酸钠，油酸钠，月桂酸钠，硬脂酸钾和油酸钙。

本发明的调色颗粒也可以用下列方法通过直接聚合产生。向聚合单体中加入包括低软化点化合物的剥离剂、着色剂、电荷控制剂、聚合引发剂和另一种选择性添加剂，用匀浆器或超声分散装置使其均匀地溶解或分散，形成聚合单体组合物，然后借助于搅拌器、均混

器或均化器将该组合物分散于含有分散稳定剂的分散介质中并使之成为颗粒，优选的条件是控制搅拌速度和/或搅拌时间使聚合单体组合物的液滴能够具有所需的调色剂颗粒的粒径，此后，可以继续搅拌，搅拌的程度应能保持所形成的聚合单体组合物颗粒并防止颗粒沉降。聚合可在至少 40℃、一般 50—90℃ 的温度下进行。在聚合的后期可升高温度，也可在聚合的后期或在聚合之后对一部分含水体系进行蒸馏以除去聚合单体尚未聚合的部分和含在调色剂固定步骤中产生气味的副产物。反应后，将生成的调色剂颗粒进行洗涤、滤出和干燥。对于悬浮聚合来说，一般优选每 100 份(重量)的单体组合物使用 300—3000 份(重量)的水作为分散介质。

在通过熔融—捏和一分碎一分级法生产调色剂颗粒的情况下，优选的是增加一个热处理调色剂颗粒的步骤或通过施加机械冲击力使形状因数 SF—1 和 SF—2 接近于 100。

上述剥离剂的溶解度参数(SP 值)优选为 7.5—9.7。SP 值低于 7.5 的释放剂与粘合剂树脂的相容性差，因而不能在粘合剂树脂内进行良好的分散，结果，生成的调色剂在大量纸张上连续成像过程中容易导致剥离剂熔融粘着到显影筒上，在补充调色剂时容易引起调色剂电荷的变化、底雾和强电量。在使用 SP 值超过 9.7 的剥离剂的情况下，调色剂颗粒容易造成颗粒间的粘连。此外，由于互溶度太好，难以在固像元件与固定的调色剂像之间形成充分的调色剂层，因此容易产生污损现象。SP 值可以用 Fedors 的方法(*Polym. Eng. Sci.*, 14(2)147(1974)), 利用构成剥离剂的原子团的加合性导出。

在 130℃ 下，通过使用锥板型转子(PK—1)的粘度计(“VP—500”，由 HAAKE Co. 制造)测得的剥离剂的熔体粘度优选约 1—

300cPs,更优选为3—50cPs。如果该熔体粘度低于1cPs,当用刮板等施用作为单组分显影剂调色剂以在显影筒上形成薄涂层时,该调色剂容易因机械剪切力而造成筒被沾污。就双组分显影剂而言,调色剂同样易于受到剪切力的损害并造成外部添加剂的包埋和调色剂颗粒的破裂。在熔体粘度超过300cPs的情况下,由于单体组合物的单体组成过高,难以得到具有均等小粒径的微小调色剂颗粒,因而易于产生具有较宽粒径分布的调色剂颗粒。

剥离剂的Vickers硬度优选为0.3—5.0,更优选为0.5—3.0。

剥离剂的Vickers硬度可以用动态超微量硬度计(“DUH—200”,可购自Shimazu Seisakusho K. K.)和一个Vickers压头在0.5g负荷和9.67mg/秒负荷速度下引起10 μm 的位移并在此保持15秒进行测定。然后,分析产生的压痕以测出Vickers硬度。样品小球粒的制法是将样品剥离剂熔融浇铸到20mm直径的模具中使厚度达5mm。

含Vickers硬度在0.3以下的剥离剂的调色剂颗粒在大量纸张上成像时容易在电子照相器材的清洁区段发生破裂,从而熔融粘着到光敏元件上并在形成的影像中产生黑色纹影。此外,当影像样品纸张层叠在一起时,固定的调色剂像易于转印到影像纸张的背面。含有Vickers硬度超过5.0的剥离剂的调色剂颗粒在热压固像时需要非常高的固定压力。

下面阐述平均粒径为10—90nm,用作流动性改进剂的疏水化无机细粉。

需疏水化的无机细粉可以包括:金属氧化物如氧化钛、氧化铝、钛酸锶、氧化铯和氧化镁;氮化物如氮化硅;碳化物如氮化碳;金属

盐如硫酸钙、硫酸钡和碳酸钙；以及氟化碳。其中，特别优选的是使用氧化钛，氧化钛可以通过卤化钛或醇钛的气相氧化制得。氧化钛可分为结晶状(锐钛矿结构或金红石结构)或无定形的。

无机细粉可用湿法或干法进行疏水化(即，赋予其疏水性)。

疏水剂的实例可以包括：硅烷偶联剂，钛酸盐偶联剂，铝酸盐偶联剂，锆铝酸盐偶联剂和硅油。硅烷偶联剂是特别优选的，如下式所示：



其中 R 表示烷氧基； Y 表示烃基如烷基、乙烯基、缩水甘油氨基和甲基丙烯酸基； m 表示 1—3 的整数， n 表示 1—3 的整数。在硅烷偶联剂中，特别优选的是使用单烷基三烷氧基硅烷偶联剂。

硅烷偶联剂的具体实例可以包括：乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基乙酰氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、丙基三乙氧基硅烷、丁基三甲氧基硅烷、丁基三乙氧基硅烷、异丁基三甲氧基硅烷、异丁基三乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、羟丙基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、正十六烷基三甲氧基硅烷、正十七烷基三甲氧基硅烷、正丁基三甲氧基硅烷和正辛基三甲氧基硅烷。

优选的是用 1—50 份(重量)，更优选用 3—40 份(重量)的疏水剂处理 100 份(重量)的无机细粉。如果处理量在 1 份(重量)以下，只能达到很小的疏水化效果，因而使得电荷迅速泄漏且在高湿度环境中调色剂的电荷稳定性较低。此外，促进过大的次生颗粒的形成，

因而容易大大降低改进流动性的效果。

疏水化无机细粉可以通过用扫描电子显微镜(例如购自 *Hitachi Seisakusho K. K.*) 拍摄照片(放大率为 5×10^4)进行测定,用影像分析仪(“*Luzex III*”,可购自 *Nireco K. K.*)分析照片以测量直径至少为 5nm 的至少 100 个颗粒的较长直径,以测得数据的算术平均数作为平均粒径。

疏水性无机细粉的疏水性优选为 20—80%,更优选为 35—75%。疏水性可如下测定:将 0.2g 粉末样品加到锥形瓶的 50ml 水中,经滴定管加入甲醇滴定分散液直到瓶中的所有细粉熔为一体,同时用磁搅拌器继续搅拌瓶中内容物。通过将所有细粉悬浮于液体中可识别滴定的终点。以在滴定的终点甲醇在甲醇—水混合物中的含量(百分比)测定疏水性。

如果疏水性低于 20%,经长时期放置在高湿度环境中容易使调色剂的荷电率降低。如果疏水性超过 80%,则难以控制细粉本身的电荷,从而使得调色剂易于在低湿度环境中过度充电(过充电)。

疏水性无机细粉的摩擦电荷优选至多为 45mc/kg,更优选为至多 30mc/kg,当与铁粉载体一起测定时以绝对值表示,以便使小粒径的调色剂具有稳定的荷电率。

疏水性无机细粉摩擦电荷的测定方法与下文中所述的调色剂以摩擦电荷测定方法相似,将 2 份(重量)的疏水化无机细粉与 98 份(重量)的铁粉载体混合物(例如“*EFV-200/300*”,可购自 *POWER TECH Co. Ltd.*)在聚乙烯瓶中振荡 300—400 次后进行测定。

此外,疏水化无机细粉的 BET 比表面积(用氮吸附法测得)优选为 $100-300\text{m}^2/\text{g}$ 以使调色剂颗粒的流动性得到有效的增加。

疏水化无机细粉的优选用量相对 100 份(重量)的调色剂颗粒而言为 0.05—3.5 份(重量),更优选为 0.1—2.0 份(重量)。如果加入量低于 0.05 份(重量),只能使调色剂颗粒具有较低的改进流动性效果。如果加入量超过 3.5 份(重量),则从调色剂颗粒中分离出的一部分容易污染载体或显影筒的表面,因而易于降低调色剂的荷电率。

下面阐述用于防止上述疏水化无机细粉包埋于调色剂颗粒表面的疏水化硅化合物细粉。

需疏水化的作为原材料的硅化合物细粉可优选包括二氧化硅细粉或硅氧烷树脂细粉。二氧化硅细粉可呈现通过用二氧化硅涂覆另外的无机细颗粒芯而得到的结构。

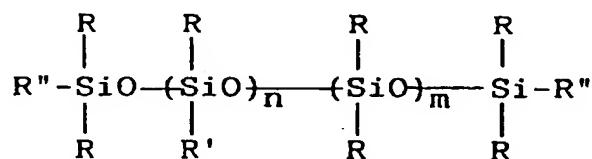
这种二氧化硅细粉可通过卤化硅的气相氧化或溶胶—凝胶法制得。

硅化合物细粉可通过用疏水化剂处理进行疏水化,疏水化剂的优选实例可包括硅烷偶联剂和硅酮油。硅烷偶联剂的示例可以包括:六甲基二硅氯烷、三甲基硅烷、三甲氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、二甲基二氯硅烷、甲基三氯硅烷、烯丙基二甲基氯硅烷、烯丙基苯基二氯硅烷、苄基二甲基氯硅烷、溴甲基二甲基氯硅烷、 α -氯乙基三氯硅烷、 β -氯乙基三氯硅烷、氯甲基二甲基氯硅烷、三有机甲硅烷基丙烯酸酯、乙烯基甲基乙酰氧基硅烷、二甲基乙氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、六甲基二硅氧烷、1,3—二乙烯基四甲基二硅氧烷和 1,3—二苯基四甲基二硅氧烷。

也可用含氮硅烷偶联剂处理硅化合物细粉以便在疏水状态下带正的摩擦荷电性。

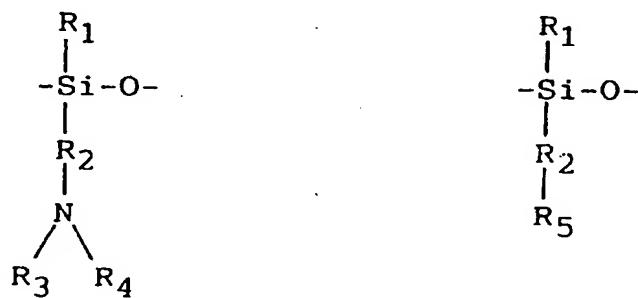
其实例可以包括：氨基丙基三甲氧基硅烷、氨基丙基三乙氧基硅烷、二甲基氨基丙基三甲氧基硅烷、二乙基氨基丙基三甲氧基硅烷、二丙基氨基丙基三甲氧基硅烷、二丁基氨基丙基三甲氧基硅烷、一丁基氨基丙基三甲氧基硅烷、二辛基氨基丙基三甲氧基硅烷、二丁基氨基丙基二甲氧基硅烷、二丁基氨基丙基—甲氧基硅烷、二甲基氨基苯三乙氧基硅烷、三甲氧基甲硅烷基— γ —丙基苯基胺和三甲氧基甲硅烷基— γ —丙基苯基胺。

硅油的实例可以包括下式所示的那些硅油：



其中 R 表示 C_{1-3} 烷基； R' 表示改性基团如烷基、卤化烷基、苯基或改性的苯基； R'' 表示 C_{1-3} 烷基或烷氧基。其具体实例可以包括：二甲基硅油、烷基改性的硅油、 α —甲基苯乙烯改性的硅油和氟化硅油。优选使用 25℃ 的粘度为 50—1000 厘泡的硅油。

也可以用含氮硅油处理硅化合物细粉以便同时提供疏水性和正摩擦电荷性。这种含氮硅油可以具有包括含氮侧链的下式的至少部分结构的硅油为代表：



其中 R_1 表示氢、烷基、芳基或烷氧基; R^2 表示亚烷基或亚苯基; R^3 和 R^4 表示氢、烷基或芳基; R^5 表示含氮杂环基。上述烷基、芳基、亚烷基或亚苯基可包含一个含氮有机基团或带有一个取代基如卤素,但应以不赋予荷电性为限度。

疏水化剂的用量为 100 份(重量)硅化合物细粉使用 1—50 份(重量),优选 2—35 份(重量)的疏水化剂。产生的疏水性可优选为 30—80%,更优选为 35—75%。

疏水化硅化合物细粉的用量为每 100 份(重量)的调色剂颗粒优选使用 0.05—3.5 份(重量),更优选 0.1—2.0 份(重量)的疏水化硅化合物细粉。

可以使用疏水性硅化合物细粉防止疏水化无机细粉(加入后可明显改善调色剂颗粒的流动性)包埋于调色剂颗粒的表面,为此,其粒径分布可以比用作流动性改进剂的普通二氧化硅细粉的粒径分布宽且包括粗颗粒。作为疏水性硅化合物细粉的例子,图 1 和 2 示出了疏水性硅细颗粒(A)和(B)的粒径分布,另一方面,图 3 和图 4 分别显示了疏水性二氧化硅细粉(C)和(D)的粒径分布,细粉(C)和(D)具有小的平均粒径,几乎没有粒径超出 30nm 的颗粒,通常用作流动性改进剂。

用于本发明的疏水化硅化合物细粉具有 30—120nm 的平均粒径和宽的粒径分布,这样其含有 15—45%(数目),优选 20—40%(数目)粒径为 5—30nm 的颗粒;30—70%(数目),优选 45—70%(数目),更优选 50—70%(数目)粒径为 30—60nm 的颗粒和 5—45%(

数目), 优选 10—40% (数目) 粒径至少为 60nm 的颗粒。

粒径分布如图 1 所示的疏水性二氧化硅细粉 (A) 具有 40nm 的平均粒径, $60\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面积 (用氮气吸附法测得), 68% 的疏水性, -170mC/kg 的摩擦电荷和包括 28% (数目) 粒径为 5—30nm 的颗粒, 60.5% (数目) 粒径为 30—60nm 的颗粒和 11.5% (数目) 粒径至少为 60nm 的颗粒的粒径分布。

粒径分布如图 1 所示的疏水性二氧化硅细粉 (B) 具有 53nm 的平均粒径, $50\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面积 (用氮气吸附法测得), 65% 的疏水性, -160mC/kg 的摩擦电量和包括 19% (数目) 粒径为 5—30nm 的颗粒, 42% (数目) 粒径为 30—60nm 的颗粒和 39% (数目) 粒径至少为 60nm 的颗粒的粒径分布。

疏水性硅化合物细粉如疏水性二氧化硅细粉 (A) 和 (B) 具有有效地防止流动性改进剂被包埋于调色剂颗粒表面, 在转印步骤提高调色剂像的转印效率和在清洗步骤促进残留的小粒径调色剂颗粒从静电影像载带元件上除去的功能。上述作用可归因于硅化合物细粉中所含的粒径相对较大的粗颗粒的作用, 这些粗颗粒不太容易被包埋于调色剂颗粒表面, 可以起到防止流动性改进剂包埋于调色剂颗粒表面的间隔基的作用。此外, 当硅化合物细粉具有比流动性改进剂大的摩擦电荷绝对值时, 其比流动性改进剂更密集地存在于调色剂颗粒中, 从而进一步有效地防止流动性改进剂包埋于调色剂颗粒的表面。

与此相比, 图 3 所示的疏水性二氧化硅细粉 (C) 具有 16nm 的平均粒径, $130\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面积, 28% 的疏水性, -200mC/kg 的摩擦电荷且含有 100% (数目) 粒径为 5—30nm 的颗粒。

此外，图 4 所示的疏水性二氧化硅细粉 (D) 具有 12nm 的平均粒径， $200\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面积，23% 的疏水性， -210mC/kg 的摩擦电荷且含有 100% (数目) 粒径为 5—30nm 的颗粒。

疏水性二氧化硅细粉 (C) 和 (D) 通常用作流动性改进剂，其特征在于具有鲜明的粒径分布。不含粗颗粒，这种疏水性二氧化硅细粉 (C) 或 (D)，即使被加到调色剂颗粒中也仅显示出很小的防止疏水化无机细粉包埋于调色剂颗粒表面的作用。

为了更有效地显示出防止疏水性无机细粉被包埋的作用，疏水硅化合物细粉的 BET 比表面积 (用氮气吸附法测得) 优选为至多 $80\text{m}^2/\text{g}$ ，更优选为至多 $70\text{m}^2/\text{g}$ ，相对于铁粉载体而言其摩擦荷电率的绝对值为 50—300mc/kg，优选为 70—250mc/kg。

当调色剂颗粒的形状因数 SF—1 和 SF—2 接近 100 时，共同加入疏水无机细粉和疏水硅化合物细粉的作用可能更突出。

本发明的调色剂通常可用作单组分型显影剂或双组分型显影剂，作为单组分型显影剂，由含有磁性材料的调色剂颗粒构成的磁性调色剂可利用含有磁铁的显影筒输送和充电，不含磁性材料的非磁性调色剂可以通过用刮板或辊筒将其用力涂覆到显影筒上而摩擦生电并通过连接该筒上进行输送。

对两组分显影剂，本发明调色剂可与载体一起使用。磁性载体可包括如铁、铜、锌、镍、钴、锰或铬的元素本身或以复合铁酸盐形式使用，其形状可为球形、片形或不规则形。优选控制该磁性载体颗粒的表面微结构 (例如表面不平整性)。通常可将上述元素的氧化物烧结并制成磁性载体颗粒的芯，然后再涂以树脂。为了减少载附于调色剂上的磁性载体的量，可将无机氧化物与树脂混，随后粉碎和分

选,来制备低密度分散型载体,或者直接将无机氧化物与单体的混合物在含水介质中进行悬浮聚合,来制备真正球形的磁性载体。

特别优先选用树脂涂布上述载体材料得到的涂衣载体。可采用各种已知涂布方法,包括涂布树脂在溶剂中的溶液或悬浮液,以及粉末树脂与载体颗粒的共混物。

涂布固体载体的材料例如包括:聚四氟乙烯、聚一氟三氯乙烯、聚偏二氟乙烯、硅氧烷树脂、聚酯树脂、苯乙烯树脂、丙烯酰胺树脂、聚酰胺、聚乙烯醇缩丁醛和氨基—丙烯酸酯树脂。它们可单独或混合后使用。

该载体优选具有如下磁性。为达到高的成像质量,在 1000 奥斯特磁饱和(σ_{1000})后的磁性优选为 30—300、更优选为 100—250emu/cm³。超过 300emu/cm³, 将难于得到高质量图像。低于 30emu/cm³, 由于排斥磁力小, 载体易于粘结。

载体颗粒的形状因子 SF—1(表示偏离球形的程度) 优选至多为 180, 形状因子 SF—2(表示不平整程度) 至多为 250。载体颗粒的形状因子 SF—1 和 SF—2 可按与上述调色剂颗粒相似的方式测定: 用扫描电子显微镜观察随机取样的 100 个颗粒, 并用图像分析仪(例如“Luzex III”, 可得自 Nireco K. K.) 分析得到的图像。得到相近的计算公式

$$SF-1 = [(载体最大长度)^2 / 面积 \times (\pi/4)] \times 100$$

$$SF-2 = [(载体周长)^2 / 面积 \times (\pi/4)] \times 100$$

将本发明调色剂与磁性载体共混来制备两组分显影剂时, 优选采用的混合比应使得显影剂中调色剂的浓度为 2—15%wt, 更优选为 4—13%wt。

下面参照附图来描述使用本发明调色剂的成像方法。

例如,可使用图 5 所示显影装置,使用与磁性载体共混的本发明调色剂来显影。优选在磁刷与潜影载带元件如光敏鼓 3 接触的状态下,在交流电场中进行显影。带显影剂的元件(显影筒)1 优选与光敏鼓 3 之间有 $100-1000\mu m$ 的间隔 B 。如果该间隔小于 $100\mu m$, 显影剂易于供应不足,使影像密度低。超过 $1000\mu m$ 时,显影极 S1 施加的磁力线被分散,形成低密度磁刷,导致重现性差,并且载体间排斥磁力小,易于粘附。

交流电场的峰—峰电压优选为 500—5000 伏,频率为 500— $10000Hz$ 、优选为 500—3000Hz,它们可根据实际情况适当选择。因此,电压的波形例如可选自三角形、长方形、正弦曲线波形或用功率比改性的波形。如果施加电压低于 500 伏,可能难于形成足够的影像密度,并且不能避免在非影像区域形成浊斑调色剂。超过 5000 伏时,有时会使磁刷干扰潜影,降低影像质量。

通过使用含有良好带电的调色剂的两组显影剂,可以采用低的除污损电压(V_{back})和光敏元件上的低的初 级电压,从而提高光敏元件的寿命。 V_{back} 优选至多为 150 伏、更优选至多 100 伏。

优选采用 200—500 伏的相反电位,以提供足够的影像密度。

频率可影响本发明方法,频率低于 $500Hz$ 将导致向载体的电荷注射,有时由于载体粘附和潜影受干扰而影响影像质量。高于 $10000Hz$ 时,难于使调色剂顺应电场,因此降低影像质量。

在本发明显影方法中,优选将显影筒 1 上的磁刷与光敏鼓 3 的接触宽度(显影间隙) C 设定为 $3-8mm$,以使显影能得到足够的影像密度和优异的点重现性而未引起载体粘附。如果宽于 $8mm$,显影

剂易于聚集而阻止该装置的运转，并且使得难于有效防止载体的粘附。通过改变显影剂调节元件 2 和显影筒 1 之间的距离 A 和/或改变显影筒 1 和光敏感 3 之间的间隙 B，可适当调节显影间隙 C。

在全色成像时，半色调重现性很受关注，需使用用于显影红、蓝和黄色的至少 3 个装置，其中采用本发明调色剂，优选组合采用显影数字潜影的显影体系，从而可使点潜影的很好显影，并不会对磁刷不利影响和干扰潜影。使用本发明调色剂还可在随后的转印步骤中实现高转印率。因此，在半色调区域和单一影像区域均可得到高质量影像。

除了在成像的开始步骤的高质量影像外，使用本发明调色剂还可避免在大量连续成像时降低影像质量。

在静电影像载带元件上形成的调色剂影像用转印装置如电晕放电器 23 转印到影像接受材料（如平纸）上。然后，用包括热辊 26 和压辊 25 的热压固像装置将调色剂固定于转移接受材料上。留在带静电影像元件 3 上的残余调色剂用如清洁刮刀 24 的清洁装置除去。本发明调色剂在转印步骤中表现出高转印效率，只有极少的转印残余物并表现出良好的可清洁性，因此不容易在带静电影像元件上成膜。此外，甚至在大量连续成像时，本发明调色剂不容易将外部添加剂嵌入调色剂颗粒表面中，因此，良好的影像质量可保持很长时间。

为了提供良好的全色影像，优选采用分别用于显影红、蓝、黄和黑色的四个显影装置，并且最后黑色显影。

下列参照图 6，说明适于进行全色成像方法的成像装置。

图 6 中所示的彩色静电成像装置可粗分为：转印材料（记录纸）传输区域 I，它包括转印鼓 315，并且从右侧（图 3 的右侧）几乎延伸

到装置的中央部分的主组件 301；靠近转印鼓 315 的形成潜影区域Ⅱ；以及显影装置(即旋转显影装置)Ⅲ。

转印材料传输区域Ⅰ的组成如下。在装置主体的右壁上形成开口，通过此开口装置可拆离的转印材料供应盘 302 和 303，其部分伸出主体。纸(转印材料)供应辊 304 和 305 置于 302 和 303 上的右侧。连接纸供应辊 304 和 305 与置于其左侧的转印鼓 315(按剪头所示方向转动)的是纸供应辊 306、纸供应导轨 307 和 308。靠近转印鼓 315 的周边，沿旋转方向从上游至下游依次置放紧靠辊 319、夹紧器 310、转印材料分离充电器 311 和分离爪 312。

在转印鼓 315 内，置放转印充电器 313 和转印材料分离充电器 314。为转印鼓 315 上卷有转印材料的区域提供转印纸(未示出)，并且转印材料静电紧密附于其上。在转印鼓 315 的右上侧，在分离爪 312 下游置放传输带装置 316，并在传输带装置 316 的转印方向末端(右侧)置放固像装置 318。固像装置的下游是排放盘 317，它部分伸出装置主体之外。

形成潜影区域Ⅱ的组成如下。作为可按如图所示箭头方向转动的带潜影元件的光敏鼓(如 OPC 光敏鼓)用其圆周表面与转印鼓 315 的圆周表面接触。在光敏鼓 319 上方并紧靠光敏鼓 319，沿光敏鼓 319 的转动方向从上游到下游依次置放电器 320、清洁装置 321 和初级充电器 323。此外，安装包括如激光器 324 和反射装置如镜 325 的影像曝光装置，以在光敏鼓 319 的外周表面形成静电潜影。

旋转显影装置Ⅲ的组成如下。在面对光敏鼓 319 的位置上安装可旋转元件(以下称作“旋转件”)326。在旋转件 326 中，等距离地径向置放 4 种显影装置，以显影在光敏鼓 319 外周表面上形成的静电

潜影。四种显影装置包括黄色显影装置 327Y、红色显影装置 327M、蓝色显影装置 327C 和黑色显影装置 327BK。

下面根据全色模型描述上述成像装置的整个操作顺序。光敏鼓 319 沿剪头所示方向转动时，鼓 319 被初级充电器 323 充电。在图 6 所示装置中，各元件特别是光敏鼓 319 的周边速度（以后称之为“工艺速度”）可至少为 100mm/秒（例如 130—250mm/秒）。光敏鼓 319 被初级充电器 323 充电后，用原件 328 发出的黄色影像信号调整的激光照射光敏鼓 329，以在光敏鼓 319 上形成相应的潜影，然后用转动旋转件 326 定位的黄色显影装置 327Y 来显影，形成黄色调色剂像。

通过纸供应导轨 307、纸供应辊 306 和纸供应导轨 308 输送的转印材料（如平纸）被夹紧器 310 以预定的时间间隔夹持，并借助于压紧辊 309 和位于压紧辊 309 对面的电极被卷绕到转印鼓 315 上。转印鼓 315 按剪头 A 所示方向、与光敏鼓同步转动，从而将由黄色显影装置形成的黄色调色剂像转印到转印材料上，转印的位置是光敏鼓 319 和转印鼓 315 的圆周表面在转印充电器 313 的作用下互相靠近的区域。转印鼓 315 进一步转动，以备转印下一种颜色（图 6 中为品红色）。

另一方面，光敏鼓 319 用放电器 320 除去电荷，用清洗刮刀或清洁装置 321 清洁，再次用初级充电器 323 充电，然后基于随后的品红色影像信号曝光，以形成相应的静电潜影。通过基于品红色信号曝光在光敏鼓 319 上形成静电潜影的同时，旋转件 326 转动，将红色显影装置 327M 定位在预定显影位置，用红色调色剂进行显影。随后，重新上述过程，分别用于蓝色和黑色显影，完成 4 种颜色调色剂像

的转印。然后,用充电器 322 和 314 将转印材料上的 4 色显影的影像放电(除去电荷),用夹紧器 310 使之脱离,用分离爪使之与转印鼓 315 分离,并经过传输带 316 输至固像装置 318,在此将四色调色剂像热压固定。这样,完成了一系列的全色印刷或成像步骤,在转印材料的一个面上形成预计的全色影像。

参照图 7,下面将详细说明另一成像方法。

参见图 7,成像装置主要包括作为带静电影像元件的光敏元件 71,作为充电装置的充电辊 72,包括四个显影单元 74—1、74—2、74—3 和 74—4 的显影装置 74、中间转印元件 75,作为转印装置的转印辊 77,以及固像装置 81。

向显影单元 74—1 至 74—4 中加入包括蓝色、品红色、黄色和黑色调色剂颗粒的 4 种显影剂。在光敏元件 71 上形成静电影像,并用如磁刷显像系统 或非磁性单组分显影系统的显影方法用 4 种颜色的调色剂颗粒显影,从而在光敏元件 71 上形成各个调色剂像。光敏元件 71 包括支撑层 71a 和其上光敏层 71b,它包括光导绝缘物如 α -Si、CdS、ZnO₂、OPC(有机光导体)和 α -Si(无定形硅)。光敏元件 71 优选包括 α -Si 光敏层或 OPC 光敏层。光敏元件 71 在驱动装置(未示出)驱动下按箭头所示方向转动。

有机光敏层可由包括产生电荷物质和传输电荷物质的单层组成,或者可以是包括产生电荷层和传输电荷层的功能分离型光敏层。功能分离型光敏层优选包括依次置放的导电载体、产生电荷层和电荷迁移层。有机光敏层优选包括如聚碳酸酯、聚酯或丙烯酸树脂的粘合剂树脂,因为这些粘合剂树脂可有效改进转印性能和清洁特性,并很少会使调色剂粘附于光敏元件之上和外部添加剂成膜。

可用来与光敏元件 71 接触的电晕充电器进行非接触充电，或者例如用充电辊进行接触充电。考虑到充电的均匀性、简单和降低作为付产物的臭氧的量，优选采用图 7 所示的接触充电方式。充电辊 72 包括金属芯 72b 以及包于其上的导电弹性层 72a。充电辊 72 以预定的压力压在光敏元件 71 上，并与光敏元件 71 的转动相配合而转动。

采用充电辊的充电步骤优选采用如下条件；在使用 AC 与 DC 叠加的电压时，施于辊上的压力为 50—500g/cm，AC 电压 0.5—5kVpp, AC 频率 50Hz—5kHz，以及 DC 电压±0.2—±1.5kV；采用 DC 电压时，辊上施加的压力为 5—500g/cm, DC 电压为±0.2—±0.5kV。

其它充电装置包括使用充电刮刀或导电刷的那些装置。这些充电装置可以不用高压或降低产生的臭氧的量。用作接触充电装置的充电辊和充电刮刀都优选包括导电橡胶，并且还包括在其表面上的释放膜。释放膜优选包括基于尼龙的树脂、聚偏二氟乙烯(PVDF) 或聚偏二氟乙烯(PVDC)。

在光敏元件上形成的调色剂像被转印到中间转印元件 75 上，元件 75 上施于电压(例如±0.1—±5kV)。转印后的光敏元件表面用包括清洗刮刀 78 的清洁元件 79 清洁。

中间转印元件 75 包括管状导电金属芯 75b 和包围金属芯 75b 的耐用弹性层 75a(例如弹性辊)。金属芯 75b 包括已进行导电镀覆处理的塑料管。耐用弹性层 75a 可为固体层或发泡材料层，它是其中混有或分散有如碳黑、氧化锌、氧化锡或碳化硅的赋予导电性物质的弹性材料，如硅橡胶、聚四氟乙烯橡胶、氯异戊二烯橡胶、聚氨酯

橡胶或乙烯—丙烯—二烯三元共聚物(EPDM)，以控制该介质的电阻为 10^5 — 10^{11} ohm·cm。中间转印元件75置于光敏元件71之下，使其轴(或柄)与光敏元件71的轴平行放置，并与光敏元件71接触。中间转印元件75按箭头所示方向转动(逆时针)，并且其转速与光敏元件71的周边速度相同。

在通过转印缘区域时，在光敏元件71和中间转印元件75之间的转印缘区域施以转印偏压，形成电场，将各个颜色的调色剂像依次转印到中间转印元件75的圆周表面上。

在中间转印各个调色剂像后，如需要，用清洁装置80将中间转印元件75的表面清洁，元件80可装于成像装置上或与其分离。在调色剂像位于中间转印元件75的情况下，清洁装置80与中间转印元件75的表面分离，以防损坏调色剂像。

转印装置(例如转印辊)77位于中间转印元件75的下方，其轴(或柄)与中间转印元件75的轴平行，并与中间转印元件75接触。转印装置(辊)77按箭头所示方向转动(顺时针)，其圆周速度与中间转印元件75的相同。可使转印辊77与中间转印元件75直接接触，或通过如带等中介与中间转印元件75接触。转印辊77可由位于金属芯77b圆周表面上的导电弹性层77a构成。

中间转印元件75和转印辊77可包括常用的已知材料。在本发明中，使中间转印元件75的弹性层75a的体积电阻高于转印辊的弹性层77b的，可以使施于转印辊77上的电压较低。因此，在转印接受材料上形成良好的调色剂像，并且转印接受材料不会卷绕中间转印元件75。中间转印元件75的弹性层75a的体积电阻优选至少比转印辊77的弹性层77b的体积电阻高10倍。

中间转印元件 75 优选包括硬度为 10—40(根据 JIS K—6301 测量)的弹性层 75a。另一方面,转印辊 77 优选包括硬度高于中间转印元件 75 的弹性层 75a 的硬度的弹性层 77a, 其硬度优选为 41—80(根据 JIS K—6301 测量), 以防止转印接受材料卷绕到中间转印元件 75 上。如果转印辊 77 的弹性层 77a 的硬度低于中间转印元件 75 的弹性层 75a 的硬度, 在转印辊一侧形成凹陷, 容易使转印接受材料卷绕到中间转印元件 75 上。

转印辊 77 旋转的圆周速度可以与中间转印元件 75 的相同或不同。转印接受材料 76 被输至中间转印元件 75 和转印辊 77 之间的间隙, 在此, 通过向转印辊 77 施加极性与调色剂颗粒摩擦电荷极性相反的转印偏压将中间转印元件 75 上的调色剂像转印到转印接受材料 76 的正面。

转印辊 77 可包括与构成充电辊 72 的材料类似的材料。转印步骤可在包括 转印辊压 $5—500\text{g/cm}$ 和 DC 电压 $\pm 0.2—\pm 10\text{kV}$ 的条件下进行。更确切地说, 转印辊 77 包括芯金属 77b 和包括体积电阻率 $10^6—10^{10}\text{ohm} \cdot \text{cm}$ 的弹性材料的导电弹性层 77a, 例如其中含有导电物质如分散了碳的聚氨酯或乙烯—丙烯—二烯烃三元共聚物 (EPDM)。通过加恒电压对芯金属 77b 施加一定的偏压,(如, 优选 $\pm 0.2—\pm 10\text{kV}$)。

然后, 将转印接收材料 76 送到包括两个辊和固定装置 81 中, 其中一个热辊封装了加热原件(如, 卤素加热器), 另一加压辊以预定压力压在热辊上。转印接收材料 76 上的调色剂像在热辊和加压辊之间通过, 以在加热和加压下将调色剂像固定到转印接收材料 76 上。固像步骤也可通过加热器, 借助于薄膜介质给调色剂像加热来进行。

以下对在后面出现的实施例和比较例中介绍的各项评价工序做一些说明，它们包括固像性、抗污损性、抗粘附性、清洁性、三种环境中的摩擦起电(性)、图像密度变化和图像质量劣化。

1) 固像性, 抗污损性

用市售复印机制备尚未固定的调色剂像。

在黑色调色剂的情况下，用不配有施油构件的外部热辊固像装置评价固像性及其抗污损性。

此外，使用不配有施油构件的外部热辊或使用用于市售数字全色复印机(“CLC-500, Canon, K. K. 售”)的固像装置同时在定影辊上均匀涂上少量油(例如, 0.02g/A4 尺寸)评价单色调色剂或全色调色剂，从而评价固像性、抗污损性和混色区，还得到评价清晰度的定影像。

此时使用的两个辊子表面上均覆有含氟树脂或橡胶。

外部热辊固像装置包括直径分别约 60mm 的上辊和下辊，固像是在 6.5mm 辊隙、105mm/秒工艺速度和控制的温差在 80°C—240°C 范围增量 5°C 的情况下进行的，例如在转印接收材料是平纸(“SK 纸”, Nippon Seishi K. K. 售)的情况下。

在转印接收材料是 OHP 片材(“CG3300”, 3M Co 售)，固像在 6.5mm 辊隙、25mm/秒工艺速度和 150°C 进行。

在不同的固像温度下，用分别用镜头擦试纸(“dasper”, Ozu Paper Co. Ltd 售)以 50g/cm^2 的载荷下擦试固定的调色剂像 10 次测定和评价固像性。把擦试后图像密度降低至多 10% 的温度定义为固像起始温度 T_{RI} 。

通过观测是否出现污损来评价抗污损性，以确定低温污损起始

温度 T_{OL} , 即在低温一侧未见污损的最低温度, 和高温污损中止温度 T_{OH} , 即在高温一侧未见污损的最高温度。

混色(温度)区定义为在非污损区内的固像温度区, 其中按手动光泽仪(“Gloss Checker IG-310”, Horiba Seisakusho K. K. 售)测定, 固定的固像显示了至少 7—最大值的光泽度。

2) 抗粘附性

将各 5g 样品调色剂称入 50cc 聚乙烯杯中, 在 40、50 和 60℃ 保温的干燥室中分别静置 2 天。观察各样品是否造成粘附现象。如果未出现粘附, 评价以符合“O”表示; 如果出现粘附, 则以“x”表示。

3) 清洁性, 图像质量

往样品调色剂颗粒中加入规定量的外部添加剂以制备调色剂, 然后是显影剂。然后, 用市售全色复印机(“CLC-500, Canon K. K 售”), 在常温/常湿(NT/NH)环境 22°C/60%, 在 5×10^4 片材上进行连续成像, 从而用肉眼评价清洁性和图像质量。

用出现清洁不合格(即使轻微)的复制件数目来评价清洁性。用在固定的实像中出现漏白或较小的调色剂覆盖部分(即使轻微)的件数评价图像质量。

4) 在三种环境下的摩擦电荷

在以下三种环境的每一种下, 将样品(调色剂或外部添加剂)和载体静置过夜:

高温/高湿(HT/HH)30°C/80%;

常温/常湿(HT/NH)22°C/65%;

低温/低湿(LT/CH)15°C/10%;

之后, 在每种环境下, 通过排气法以下述方式测定各样品的摩擦

电荷。

图 10 是测定样品调色剂或外部添加剂的摩擦起电性设备示意图。以下说明主要涉及调色剂样品的情况。

将样品调色剂和载体 1 : 19 重量比的混合物置于 50—100ml 聚乙烯瓶中，并手摇瓶子 5—10 分钟。之后，将约 0.5—1.5g 混合物（显影剂）装入配有 500 目筛的、金属制做的测量容器 102 中，以便不允许载体在其间通过，但选择性地允许样品通过，然后，盖上金属盖 104。称出容器总重并以 W_1 (g) 表示。然后，操作由至少对接触容器 102 的部件绝缘的绝缘材料构成的抽气装置 101，以通过吸口 107 吸出样品，将真空表 105 的压力调到 250mmAq，同时调节抽气控制阀 106。在此状态下，进行充分抽气以通过筛 103 除去调色剂。测定此时通过具有电容值 C (μF) 的电容器 108 连到容器 102 上的电位计 109 的读数，并以 V (伏) 表示。测定抽气后容器的总重，并以 W_2 (g) 表示。然后，按照下式计算样品（调色剂或外部 添加剂）的摩擦电荷 TC (mc/kg)：

$$TC \text{ } (mC/kg) = (C \times V) / (W_1 - W_2).$$

5) 图像密度

采用 *Macbeth* 密度仪 (*Macbeth Co.* 售) 测定图像密度以 5 次测量的平均值表示。

就实像部分 ($D=$ 约 0.5) 而言，测定连续成像前后图像密度变化情况。

下面，本发明将以实施例和比较例更详细地进行说明。

实施例 1

以下述方式制备青色调色剂。往配有高速搅拌器 (“TK-Ho-

momixer, Tokushu Kika Kogyo K. K. 售) 的 2 升四颈烧瓶中加入 710wt. 份去离子水 和 450wt. 份 0.1mol/升— Na_3PO_4 水溶液, 并在 12,000rpm 搅拌下, 于 65℃ 加热。往该烧瓶中逐渐加入 68wt. 份 1.0mol/升— $CaCl_2$ 水溶液, 以制备含细小形式的几乎不溶于水的分散剂 $Ca_3(PO_4)_2$ 的水分散介质。另一方面, 制备以下单体组合物:

苯乙烯单体	160wt 份
丙烯酸正丁酯单体	40wt 份
青色着色剂 (C. I. 颜料蓝 15 : 3)	14wt 份
极性树脂	10wt 份
[饱和聚酯树脂(对 苯二甲酸/环氧丙烷改 性的双酚 A, 酸值 $= 15$, 峰值分别量 $= 6 \times 10^3$)]	
负电荷控制剂	2wt 份
(二烷基水杨酸金属 化合物)	
剥离剂(酯蜡) (熔点 $= 59^\circ C$, Vickers 硬度 $= 1.5$)	40wt 份

利用磨碎机将以上混合物分散 3 小时, 然后往里加 10wt. 份 2, 2'-偶氮双-(2,4-二甲基戊腈)(聚合引发剂)配制单体组合物, 然后把它投入以上制备的分散介质中, 再在维持 12000rpm 转速的条件下制粒 15 分钟。之后, 用螺旋桨搅拌桨叶置换高速搅拌器, 并将系统温度升到 80℃, 以 50rpm 聚合 10 小时。聚合之后, 冷却浆料并往

里加稀盐酸以除去分散剂,然后水洗和干燥,得到绝缘的青色调色剂颗粒。作为使用 Coulter 计数器的测定结果,青色调色剂颗粒显示 $6\mu\text{m}$ 重均分子量,27% 数基粒径偏差系数(A_{NN}),104 的 SF-1 和 108 的 SF-2。图 9 中示意给出了调色剂颗粒的截面显微照片。这种颗粒具有芯—壳结构,其中酯蜡 92(剥离剂)被封在粘合剂树脂的外壳 91 内($M_n=7\times 10^4$, $M_b=2\times 10^4$)。往 100wt 份调色剂颗粒中加入 1.2wt 份表 1 中所示的疏水无机细粉($\alpha-1$)和 0.8wt. 份表 2-1 和 2-2 所示的疏水硅化合物细粉(A)。

将 6wt. 份青色调色剂和 94wt. 份树脂包衣的磁性铁酸盐载体($Dav.=50\mu\text{m}$)混合成用于磁刷显影的双组分型显影剂。在重组的市售全色复印机的青色显影装置(“CLC-500, Canon K. K. 产”)中将显影剂充电,以便将硅油施用率调到 $0.02\text{g}/\text{A4 尺寸}$,并在单色方式的 5×10^4 片材上进行连续成像,同时根据需要补充青色调色剂。结果示于表 3。

如表 3 所示,青色调色剂(实施例 1)具有优良的转印比,通过清洁刮板平稳清洁,在 OPC 光敏元件上不起膜。此外,在 5×10^4 件连续成像试验之后,对显影筒上的青色调色剂取样,通过扫描电子显微镜观察各调色剂颗粒的表面情况,由此发现疏水二氧化钛细粉($\alpha-1$)和疏水二氧化硅细粉(A)均存在于调色剂颗粒的表面上,并观察到由于嵌入外部添加剂没有劣化的调色剂。

比较例 1

以实施例 1 的同样方式制备的青色调色剂与表 2-1 和 2-2 所示的疏水无机细粉($\alpha-1$)以及表 2-1 和 2 所示的疏水硅化合物进行混合制备青色调色剂。此外,以实施例 1 同样方式,使用青色调

色剂制备磁刷显影用的双组分型显影剂并以实施例 1 同样方式进行评价。结果也示于表 3。

如表 3 所示,由此制备的比较例 1 的青色调色剂的转印性比实施例 1 的要差,而且在 OPC 光敏元件上起膜。此外,通过用电子显微镜观察连续成像之后从显影筒回收到的青色调色剂的结果表明,并不是很少的调色剂颗粒显示出在其表面有较少的外部添加剂颗粒。

比较例 2

以实施例 1 同样方式制备青色调色剂,只是仅使用表 1 所示的疏水无机细粉(b-1)作为外部添加剂并以实施例 1 同样方式进行评价。评价结果也示于表 3。

比较例 3

以实施例 1 同样方式制备青色调色剂,只是仅使用表 1 所示的疏水无机细粉(b-1)和表 2-1 和 2-2 所示的疏水硅化合物细粉(C)作为外部添加剂并以实施例 1 同样方式评价。评价结果也示于表 3。

比较例 4

以实施例 1 同样方式制备青色调色剂,只是仅使用表 2-1 和 2-2 所示疏水硅化合物细粉(D)作为外部添加剂并以实施例 1 同样方式。评价结果也示于表 3。

比较例 5

以实施例 1 同样方式制备青色调色剂,只是仅使用表 1 所示的疏水无机细粉(a-1)作为外部添加剂并以实施例 1 同样方式进行评价。评价结果也示于表 3。

比较例 6

以实施例 1 同样方式制备青色调色剂，只是仅使用表 1 所示的疏水硅化合物细粉 (A) 作为外部添加剂并以实施例 1 同样方式进行评价。评价结果也示于表 3。

比较例 7

以实施例 1 同样方式制备青色调色剂，只是仅使用表 1 所示的疏水硅化合物细粉 (B) 作为外部添加剂并以实施例 1 同样方式进行评价。评价结果也示于表 3。

比较例 8

以实施例 1 同样方式制备青色调色剂，只是仅使用表 1 所示的疏水硅化合物细粉 (C) 作为外部添加剂并以实施例 1 同样方式进行评价。评价结果也示于表 3。

比较例 9

以实施例 1 同样方式制备青色调色剂，只是仅使用表 1 所示的疏水硅化合物细粉 (D) 作为外部添加剂并以实施例 1 同样方式进行评价。评价结果也示于表 3。

比较例 10

以实施例 1 同样方式制备青色调色剂，只是仅使用疏水无机细粉 (b—2) 作为外部添加剂并以实施例 1 同样方式进行评价。评价结果也示于表 3。

比较例 11

以实施例 1 同样方式制备青色调色剂，只是仅使用疏水无机细粉 (b—3) 作为外部添加剂并以实施例 1 同样方式进行评价。评价结果也示于表 3。

比较例 12

以实施例 1 同样方式制备青色调色剂，只是仅使用疏水硅细粉 (H) 为外部添加剂并以实施例 1 同样方式进行评价。评价结果也示于表 3。

比较例 13

以实施例 1 同样方式制备青色调色剂，只是仅使用疏水硅细粉 (I) 为外部添加剂并以实施例 1 同样方式进行评价。评价结果也示于表 3。

实施例 2

以实施例 1 同样方式制备青色调色剂，只是仅使用疏水无机细粉 (a-1) 和疏水硅化合物细粉 (B) 作为外部添加剂并以实施例 1 同样方式进行评价。结果也示于表 3。

实施例 3

以实施例 1 同样方式制备青色调色剂，只是仅使用疏水无机细粉 (a-2) 和疏水硅化合物细粉 (E) 作为外部添加剂并以实施例 1 同样方式进行评价。结果也示于表 3。

实施例 4

以实施例 1 同样方式制备青色调色剂，只是使用疏水无机细粉 (a-3) 和疏水硅化合物细粉 (F) 作为外部添加剂并以实施例 1 同样方式进行评价。结果也示于表 3。

实施例 5

以实施例 1 同样方式制备青色调色剂，只是使用疏水无机细粉 (a-4) 和疏水硅化合物细粉 (G) 作为外部添加剂并以实施例 1 同样方式进行评价。结果也示于表 3。

表 1

疏水无机细粉	基材	Dav. (nm)	疏水剂		吸水性 (%)	T.C. (mC/kg)	S _{BET} (m ² /g)
			*1 名称	*2 用量			
a-1	氧化钛 网土	51	BTMOS	18	68	-1.5	105
a-2	网土	47	网土	19	63	-1.7	103
a-3		43	IBTMOS	21	59	-2.0	102
a-4	氧化铝 ₁	21	网土	17	66	1.7	98
b-1	氧化钛 网土	49	BTMOS	0.5	5	-1.8	110
b-2		44	IBTMOS	60	85	-2.1	107
b-3	氧化铝 ₂	28	BTMOS	12	57	0.8	97

*1: BTMOS = 己基三甲氨基硅烷。

IBTMOS = 异丁基三甲氨基硅烷。

*2: 每 100 wt. 分基材疏水剂的量(wt. 分)

表 2-1

双承基化合物细粉	基材 *5	Dav. (mm)	疏水剂		吸水性 *4 (%)	T.C. (mC/kg)	S_{BET} (m^2/g)	粒径分布(%,按数量计)		
			名称 *3	用量				5 - 30nm	30 - 60nm	≥60nm
(A)	二氧化硅	40	HMDS	7	68	-170	60	28	60.5	1.5
(B)	二氧化硅	53	HMDS	6	65	-160	50	19	42	39
(C) Comp.	二氧化硅	16	DMDCS	11	28	-200	130	100	0	0
(D) Comp.	二氧化硅	12	do.	17	23	-210	200	100	0	0
(E)	二氧化硅	15	do.	13	58	-165	165	45	50	5
(F)	二氧化硅	11	do.	12	63	-180	180	65	30	5
(G)	二氧化硅	43	DMDCS+S.O.	5	65	-185	42	25	61	14
(H) Comp.	$SiTiO_3$	41	HMDS	10	59	-175	70	24	30	46
(I) Comp.	$SiTiO_3$	500	do.	3	52	-165	50	0	1	99

*3: HMDS = 六甲基硅烷

DMDCS = (二甲基二氯二氧硅烷

*4: 每 100 份 wt. 分基材疏水剂的量 (wt. 份)

*5: $SiTiO_3$ = 钛酸锶

S.O. = 硅酮油

表 2-2
数据粒径分布

粒径 (mm)	细粉			(%)
	(A)	(B)	(C) (对比) (对比)	
5.00 - 20.00	6.0	7.5	89.0	99.5
20.00 - 30.00	22.0	11.5	11.0	0.5
30.00 - 40.00	29.5	14.5	0	0
40.00 - 50.00	19.0	14.0	0	0
50.00 - 60.00	12.0	13.5	0	0
60.00 - 70.00	6.5	13.0	0	0
70.00 - 80.00	2.7	11.0	0	0
80.00 - 90.00	0.5	9.0	0	0
90.00 - 100.00	1.0	4.0	0	0
100.00 - 110.00	0.5	1.0	0	0
110.00 - 120.00	0.2	0.7	0	0
≥120.00	0.1	0.3	0	0

表 3

实验例 对比例	5×10 ⁴ 张连续成像试验				添加剂摄入量 mg/kg	T _F (%)	抗污擦性 T _{CL} , T _{OH} (°C)	抗污擦性 附性 I/L	T.C. N/N	H/H
	图像密度 起始	最终 (8)	转印比 最终 (15)	清洁不合格 量终						
实施例 1	1.51	1.50	97	95	没有	没有	130 125 同上 同上	220 0	-30	-28
2	1.51	1.47	97	94	没有	没有	130 125 同上 同上	220 0	-32	-29
3	1.51	1.49	97	94	没有	没有	130 125 同上 同上	220 0	-31	-29
4	1.51	1.48	97	93	没有	没有	130 125 同上 同上	220 0	-33	-30
5	1.51	1.50	98	96	没有	39000	130 125 同上 同上	220 0	-34	-31
对比例 1	1.51	1.41	96	90	没有	25000	130 125 同上 同上	220 0	-42	-36
2	1.51	1.39	96	87	没有	20000	130 125 同上 同上	220 0	-43	-35
3	1.51	1.35	96	85	没有	20000	130 125 同上 同上	220 0	-45	-33
4	1.51	1.37	96	86	没有	20000	130 125 同上 同上	220 0	-45	-33
5	1.48	1.24	94	75	出现	-	130 125 同上 同上	220 0	-43	-36
6	1.23	1.20	80	65	没有	15000	130 125 同上 同上	220 0	-43	-38
7	1.21	1.18	78	61	没有	15000	130 125 同上 同上	220 0	-46	-39
8	1.35	1.27	83	72	没有	15000	130 125 同上 同上	220 0	-45	-39
9	1.36	1.25	86	74	没有	15000	130 125 同上 同上	220 0	-43	-39
10	1.45	1.26	94	78	出现	-	130 125 同上 同上	220 0	-47	-34
11	1.45	1.28	94	77	出现	-	130 125 同上 同上	220 0	-47	-33
12	1.28	1.21	73	63	非 非	7000	130 125 同上 同上	220 0	-46	-36
13.	1.26	1.18	76	55	非 非	5000	130 125 同上 同上	220 0	-45	-39

实施例 6

制备调色剂并制成双组分型显影剂,然后在与实施例 1 相同的成像设备中用于成像。

苯乙烯—丙烯酸正丁酯共聚物 200wt. 份

($M_w = 7 \times 10^4$, $M_n = 2 \times 10^4$)

青色着色剂 14wt. 份

(C.I. 颜料蓝 15 : 3)

极性树脂 10wt. 份

[饱和聚酯树脂(

对苯二甲酸/环氧丙烷

改性的双酚 A; 酸值 =

15, 峰值分子量 = 6×10^3)]

负电荷控制剂 2wt. 份

(二烷基水杨酸金属化合物)

剥离剂 10wt. 份

(酯蜡, m.p. = 59°C, Vickers 硬度 = 1.5)

上述成分通过挤出机充分熔融捏合,然后通过用射流撞击法粉碎,再利用 Coanda 效应进行气动分选,以得到不规则的青色调色剂颗粒,其重均粒径(D_w)为 $8.5 \mu m$,数基偏差系数(A_{vN})为 37%, $SF - 1 = 152$,且 $SF - 2 = 145$ 。

使所得青色调色剂颗粒与疏水无机细粉($\alpha - 1$)和疏水硅化合物细粉(A)混合,制备与实施例 1 类似的青色调色剂,并按照实施例 1 同样方式评价青色调色剂。评价结果示于表 5。

实施例 7

以实施例 6 同样方式制备青色调色剂颗粒用 Henschel 混合机与市售的磷酸钙细粉混合，并将所得粉末混合物加到容器中的水中，通过均混器分散在水中，然后逐渐加热到 80℃ 并于此温度下加热 3 小时。然后，往系统中加入稀酸以允许溶解青色调色剂颗粒表面上的磷酸钙。然后通过过滤回收青色调色剂颗粒，洗涤，干燥和通过 400 目筛以除去附聚物，从而回收到球形青色调色剂颗粒，其 $SF-1 = 109, SF-2 = 120$ 且实测为电绝缘性。调色剂颗粒具有的重均粒径 (D_w) 为 $7.7 \mu m$ ，数基粒径偏差系数 (A_{vN}) 为 28%。

所得青色调色剂颗粒与疏水无机细粉 ($a-1$) 和疏水硅化合物细粉 (A) 混合以制备与实施例 1 中类似的青色调色剂，并以实施例 1 同样方式评价青色调色剂。评价结果示于表 5。

实施例 8

分别用 C. I. 颜料黄 17, C. I. 颜料红 202 和接枝炭黑作为着色剂，此外与实施例 1 同样方式制备分别电绝缘的黄色调色剂颗粒、品红调色剂颗粒以及黑色调色剂颗粒。

下表 4 归纳了各 色调色剂的特性参数，连同实施例 1 制备的青色调色剂颗粒的特性参数。

表4

调色剂颗粒	D _w (μm)	A _{VM} (%)	SF-1	SF-2	外光树脂		体积电阻 (ohm.cm)
					H _g	Mn	
青色(实施例1)	6	27	104	108	7x10 ⁴	2x10 ⁴	≥10 ¹⁴
黄色	6	27	104	108	7x10 ⁴	2x10 ⁴	≥10 ¹⁴
品红色	6	27	104	108	7x10 ⁴	2x10 ⁴	≥10 ¹⁴
黑色	7	27	104	108	7x10 ⁴	2x10 ⁴	≥10 ¹⁴

将 100wt. 份各色调色剂颗粒与 1.2wt. 份疏水无机细粉 (a-1) 和 0.8wt. 份疏水硅化合物细粉 (A) 混合制备各着色调色剂。将 6wt. 份各 着色调色剂 (包括青色调色剂) 混合到 94wt. 份树脂包衣的磁性铁酸盐载体颗粒 (平均粒径为 $50\mu m$) 中制备用于磁刷显影的 4 种双组分型显影剂。

将由此制得的各色显影剂装入重组的市售全色复印机 (“CLC -500”, Canon K. K. 产) 各显影装置中, 以便将硅酮油施用率调到 $0.02g/A4$ —尺寸, 并以全色方式连续成像, 同时按照需要补充各色调色剂。结果, 各色调色剂全部显示出高的转印比并提供了良好的全色复制图像。在连续成像试验中, 没有出现清洁不合格, 而且连续获得良好的全色复制图像。还以单色方式评价了黄色调色剂、品红色调色剂和黑色调色剂的评价结果, 并提供了表 5 所示的结果。

实施例 9

以实施例 1 同样方式, 将实施例 1 和 8 制得的各色调色剂配制成各色的双组分型显影剂, 然后将它们引入各显影装置 74-1, 74-2, 74-3 和 74-4, 用磁刷显影成像, 形成各色调色剂像。各色图像的调色剂显示 $-15 \sim -18mC/kg$ 的摩擦电荷。光敏元件 1 上形成的各色调色剂像依次 转印到中间转印元件 75 上并进一步转印到转印接收材料 76 ($199g/m^2$ 基重的平纸) 上, 在转印接材料 76 上形成叠加的四色调色剂像, 再通过热压固像装置 81 热固像。将来自中间转印元件 75 的彩色调色剂像每种转印到转印接收材料 76 上之后, 中间转印元件 75 的表面连续用清洁元件 80 清洁。

由此形成的四色调色剂像每种显示了很高的转印效率, 包括转

印率(T_1)(从光敏元件 71 到中间转印元件 75)为 97—99%，转印比(T_2)(从中间转印元件 75 到转印接收材料 76)为 99%，以及总体转印比($T_{\text{总}}$)(从光敏元件通过中间转印元件到转印接收材料)为 96—98%。所得调色剂像在混色性方面亦优良，为高质量图像，无空像。

此外，当进行双面成像时，在转印接收材料的两侧上未观察到透印(污损)现象发生。

当进行 50000 张连续复印试验时，所得图像的像密度在起始阶段和耐久性试验后之间没有改变，且在成像设备的各元件上未见粘有调色剂。

图 7 示出了用于本实施例的成像设备截面示意图。

包括载体 1a 和上面设置的含有机光导体的光敏层 71b 的光敏元件 71 以箭头方向旋转和充电，以便通过充电辊 72(包括导电弹性层 72a 和芯金属 72b)使表面电位约为 -600V。使用基于通过多角镜传送数字图像信息进行开和关的图像曝光装置将光敏元件 71 进行光像曝光，在光敏元件 1 上形成亮(曝光)部分电位 -100V 且暗部分 -600V 的静电影像。采用反向显影法，用装在多个显影单元 74—1~74—4 中的黄色调色剂颗粒、品红色调色剂颗粒、青色调色剂颗粒或黑色调色剂颗粒将静电影像显影，在光敏元件 71 上形成彩色调色剂像。各彩色调色剂像转印到中间转印元件 75(包括弹性层 75a 和芯金属 75b 作为载体)，在上面形成叠加的四色图像。采用清洁元件 78 将转印后光敏元件 71 上的残余调色剂颗粒回收到残余调色剂容器 79 中。

中间转印元件 75 是通过将包括充分分散在丙烯腈—丁二烯橡胶(NBR)中的炭黑(作为提供导电性材料)的弹性层用的涂料液涂

覆到管状芯金属 75b 上形成的。中间转印元件 75 的弹性层 75a 显示出硬度 30(按 JIS K-6301 测定)和体积电阻率 $10^9 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ 。从光敏元件 71 转印到中间转印元件 75 是通过将来自供电的 +500V 电压施加到芯金属 75b 上提供约 $5\mu\text{A}$ 必要的转印电流而进行的。

直径 20mm 的转印辊 7 是通过将包括充分分散在发泡的乙烯—丙烯—二烯烃三元共聚物(EPDM)中的碳(作为提供导电性材料)的弹性层 7a 用的涂料液涂覆到 10mm 直径的芯金属 7b 上面形成的。转印辊 7 的弹性层 7a 显示出硬度 35(按 JIS K-6301 测定)和体积电阻率 $10^6 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ 。由中间转印元件 5 转印到转印接收材料 6 是通过往转印辊 7 上加电压以提供 $15\mu\text{A}$ 转印电流而进行的。

各色调色剂的评价(结果)以单色方式进行。

比较例 14

以实施例 9 同样方式制备各色调色剂, 只是使用疏水无机细粉(a-1) 和疏水性化合物细粉(C)作为外部添加剂并以实施例 9 同样方式评价。评价结果示于表 5。

比较例 15

以实施例 9 同样方式制备各色调色剂, 只是仅使用疏水无机细粉(a-1) 和疏水性硅化合物细粉(C)作为外部添加剂并以实施例 9 同样方式评价。评价结果示于表 5。

实施例 10

苯乙烯单体 160wt. 份

丙烯酸正丁酯单体 40wt. 份

疏水磁性氧化铁 95wt. 份

($D_{aw.} = 0.25\mu\text{m}$; $\sigma_s =$

65emu/g , $\sigma_r = 12\text{emu/g}$,

和于 10 千奥下, $Hc = 115$ 奥)

苯乙烯/甲基丙烯酸—

11wt. 份

甲基丙酸甲酯(85/5/10

重量)共聚物

二乙烯基苯

3wt. 份

二叔丁基水杨酸金属化合物

3wt. 份

低分子量聚丙烯蜡

15wt. 份

(*m. p.* = 70°C)

将以上成分子于 60°C 加热并均匀溶解, 以及使用以 12,000 rpm 旋转的 TK—均混器分散。往该混合物中加入 9wt. 份 2,2'-偶氮双(2,4—二甲基戊腈)(聚合引发剂)以制备可聚合单体组合物。

单独地, 将 150wt. 份 0.1M— Na_3PO_4 水溶液加到 650wt. 份去离子水中, 系统加热到 60°C 并采用 TK—均混器以 12,000 rpm 搅拌。往系统中逐渐加入 75wt. 份 1.0M CaCl_2 水溶液以制备含 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的水性介质。

往该水性介质中加入上面制得的可聚合单体组合物, 系统在 60°C 及 N_2 —气氛下用 TK—均混器以 10,000 rpm 进行搅拌, 形成可聚合单体组合物的颗粒。之后, 系统用桨式搅拌器搅拌并加热到 80 °C, 反应历时 10 小时。聚合完毕后, 将系统冷却, 然后加入盐酸以溶解磷酸钙, 过滤, 水洗和干燥, 得到磁性调色剂。

由此得到的磁性调色剂颗粒具有 $6.5\mu\text{m}$ 重均粒径, 25% 粒径偏差系数(A_{VN}), $SF-1=105$, 且 $SF-2=10.9$ 。

100wt. 份磁性调色剂颗粒与 1. wt. 份疏水无机细粉($\alpha-1$)和

0.7wt. 份疏水硅化合物细粉(A)混合,以制备磁性调色剂。

使用市售的静电复印机(“NP—8582”, Canon K. K. 产)对磁性调色剂进行 5×10^4 张连续成像试验, 以评价固像性、抗污损性、清洁性、调色剂摩擦电荷, 图像密度变化和图像质量变化。结果示于表 5。

表 5

实验比例或 对比例	5×10 ⁴ 张连续成像试验						T _{FI} (%)	抗污 指性 T _{OJ} (°C)	抗粘 附性 T _{OJ} (°C)	T.C. (mg/kg)			
	图像密度 起始	图像密度 最终	复印比 起始 ^(%)	复印比 最终 ^(%)	清洁不合格 起始	清洁不合格 最终							
实耗例 5	1.50	1.48	93	91	没有 同上	没有 同上	130	130	210	0	-30	-27	-26
实耗例 7	1.50	1.48	95	93	同上	同上	130	130	210	0	-31	-28	-27
实耗例 2	1.50	1.49	97	95	同上	同上	130	125	220	0	-30	-28	-26
黄色 品红色 黑色	1.50	1.49	97	95	同上	同上	130	125	220	0	-30	-27	-25
实耗例 黄色 品红色 黑色	1.51	1.51	97	95	同上	同上	130	125	220	0	-30	-28	-25
黄色 品红色 黑色	1.50	1.48	97	95	同上	同上	130	125	220	0	-30	-28	-26
黄色 品红色 黑色	1.50	1.48	98	95	同上	同上	130	125	220	0	-31	-29	-25
黄色 品红色 黑色	1.50	1.49	97	95	同上	同上	130	125	220	0	-31	-27	-24
黄色 品红色 黑色	1.51	1.40	89	65	同上	同上	130	125	220	0	-30	-29	-26
黄色 品红色 黑色	1.50	1.41	88	63	同上	同上	130	125	220	0	-31	-29	-25
黄色 品红色 黑色	1.50	1.40	89	61	同上	同上	130	125	220	0	-31	-27	-24
黄色 品红色 黑色	1.51	1.41	87	61	同上	同上	130	125	220	0	-31	-27	-24
黄色 品红色 黑色	1.45	1.34	94	78	同上	同上	130	125	220	0	-42	-36	-25
黄色 品红色 黑色	1.45	1.34	94	77	同上	同上	130	125	220	0	-43	-35	-27
黄色 品红色 黑色	1.44	1.34	93	78	同上	同上	130	125	220	0	-44	-34	-26
黄色 品红色 黑色	1.45	1.34	94	76	同上	同上	130	125	220	0	-45	-33	-27
实耗例 10	1.49	1.48	97	95	同上	同上	150	145	190	0	-42	-33	-22
					没有	没有							

说 明 书 附 图

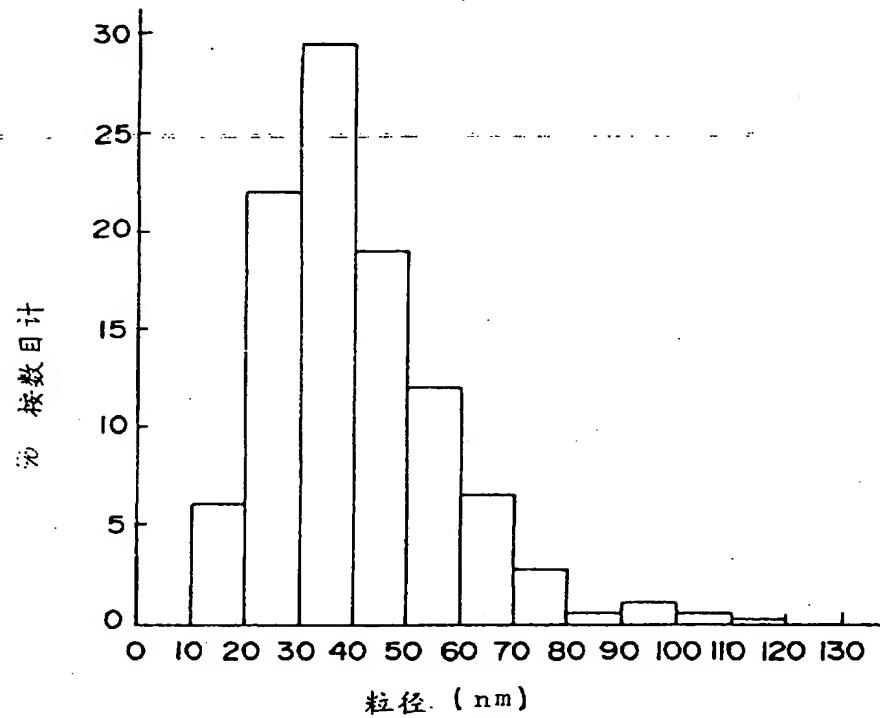


图 1

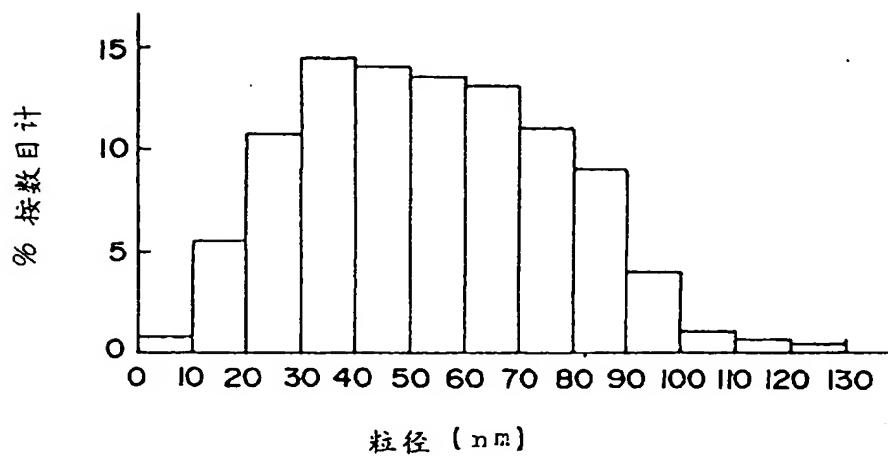


图 2

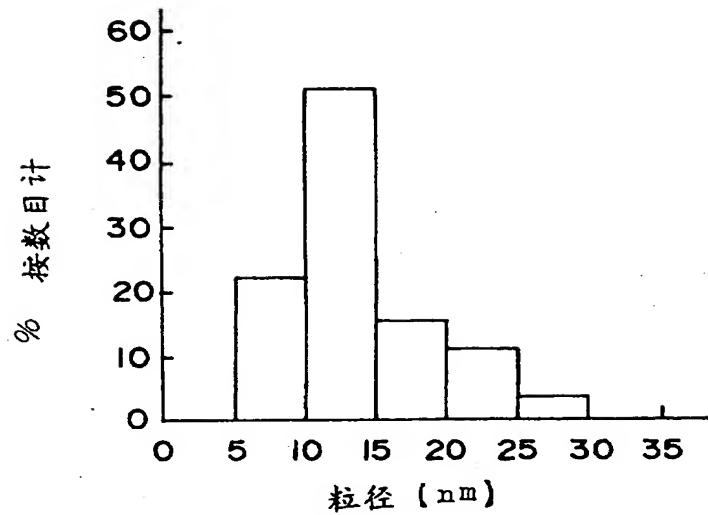


图 3

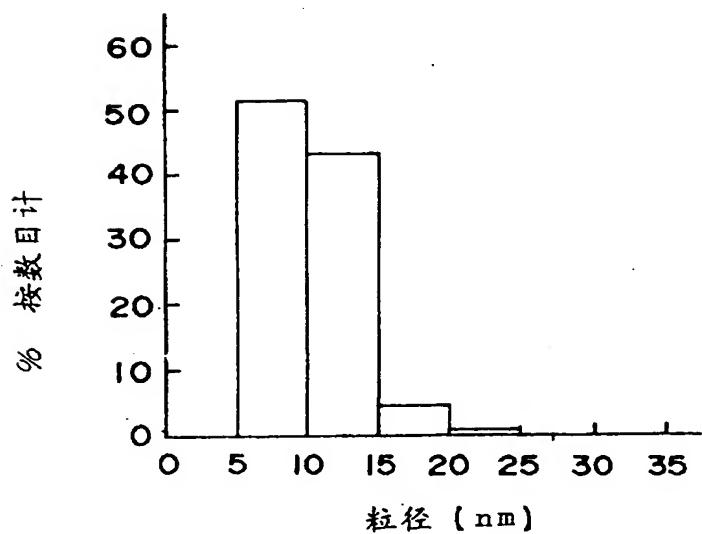
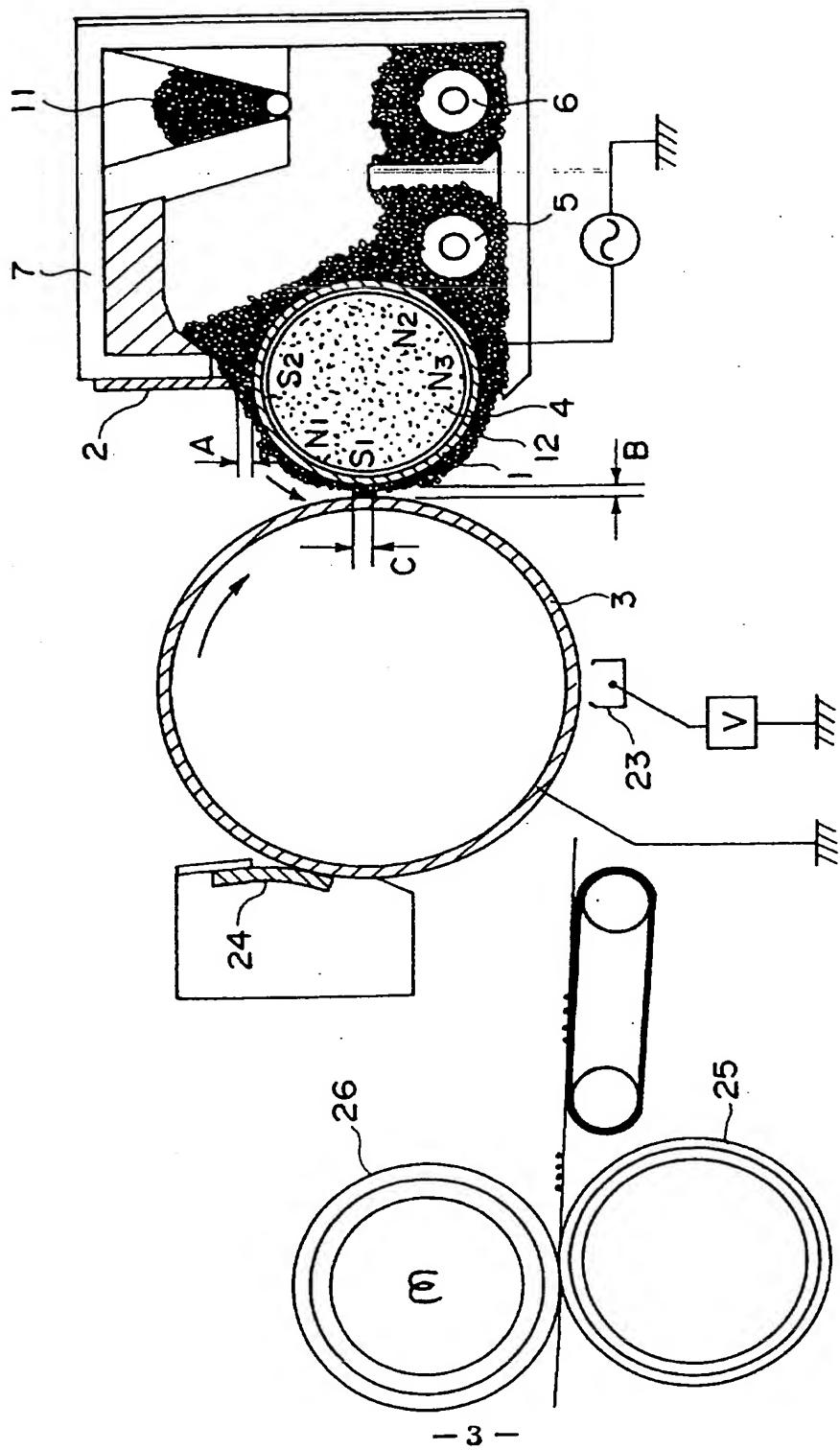
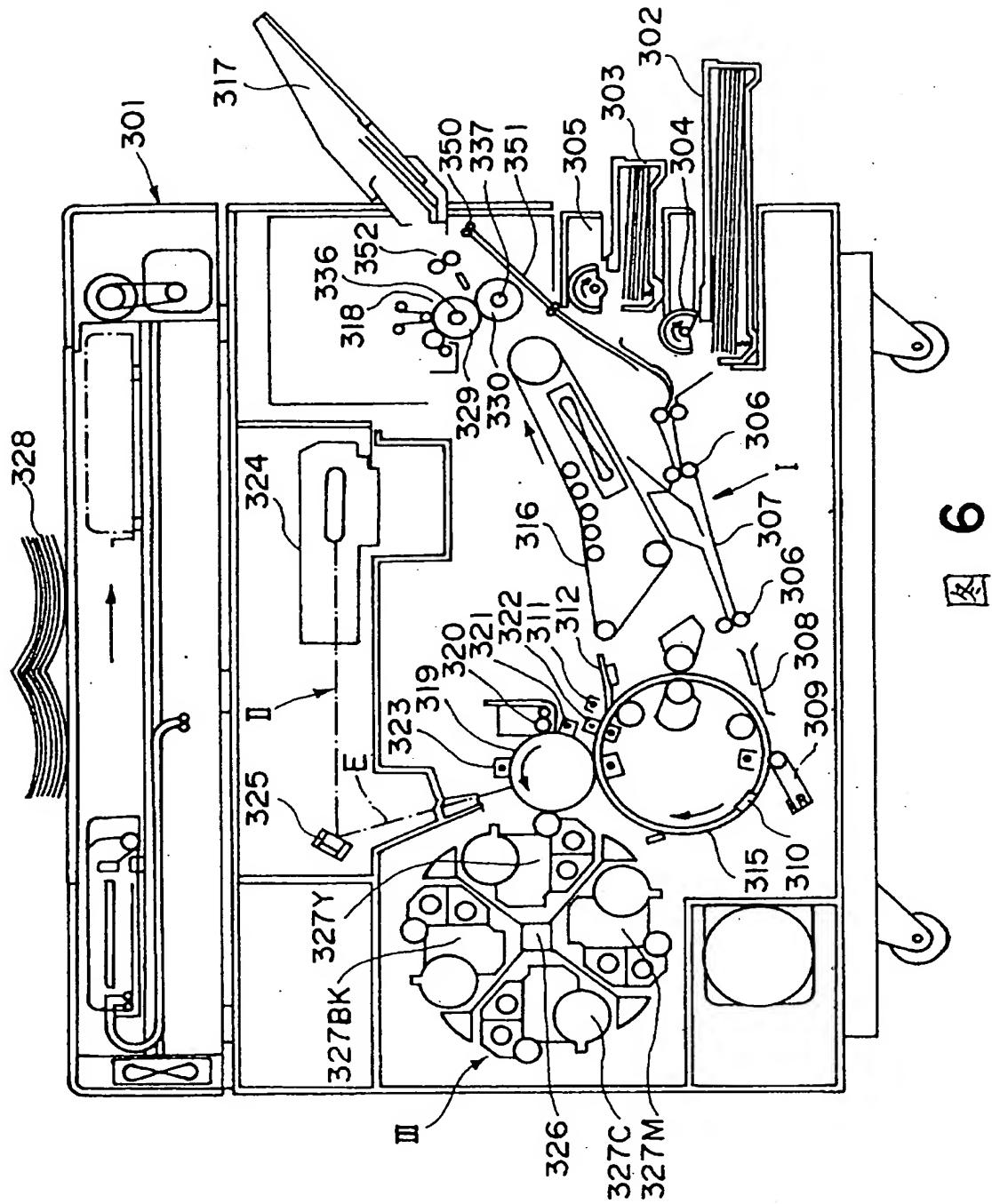


图 4

图 5





6

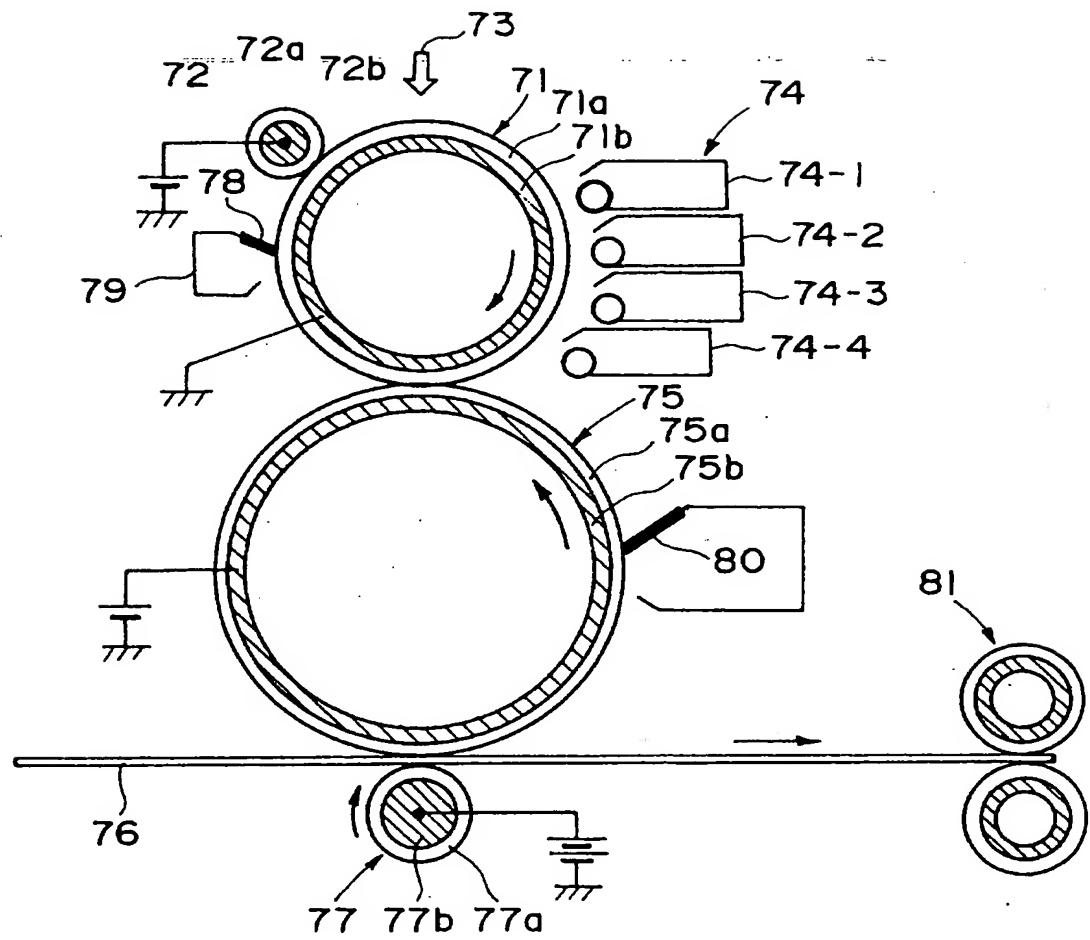


图 7

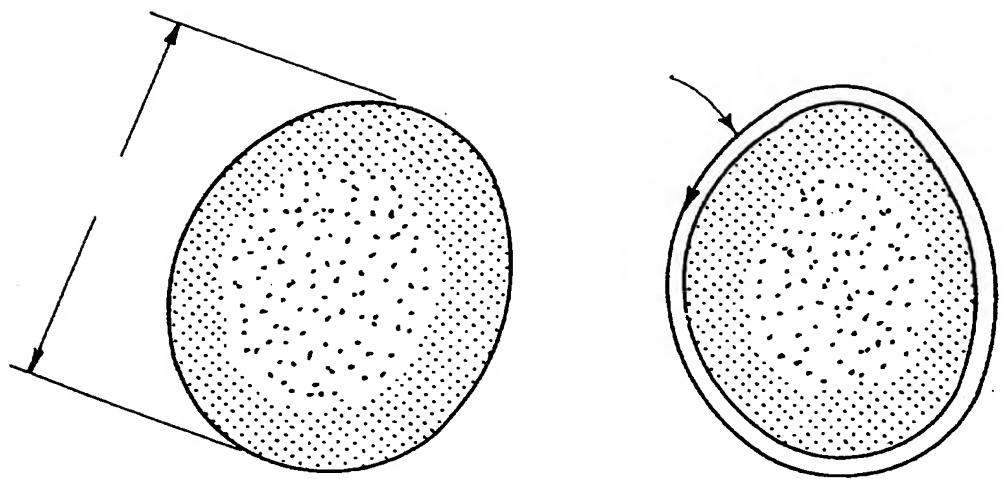


图 8A

图 8B

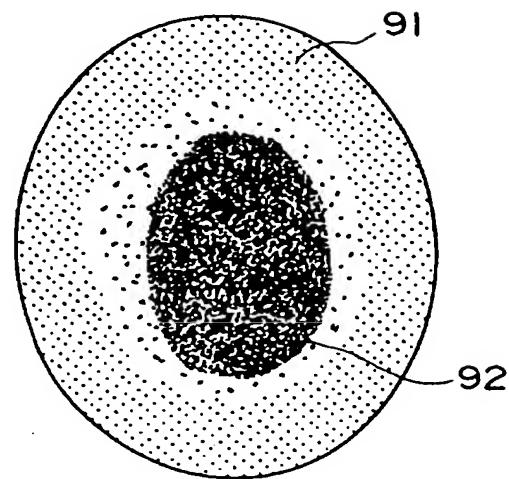


图 9

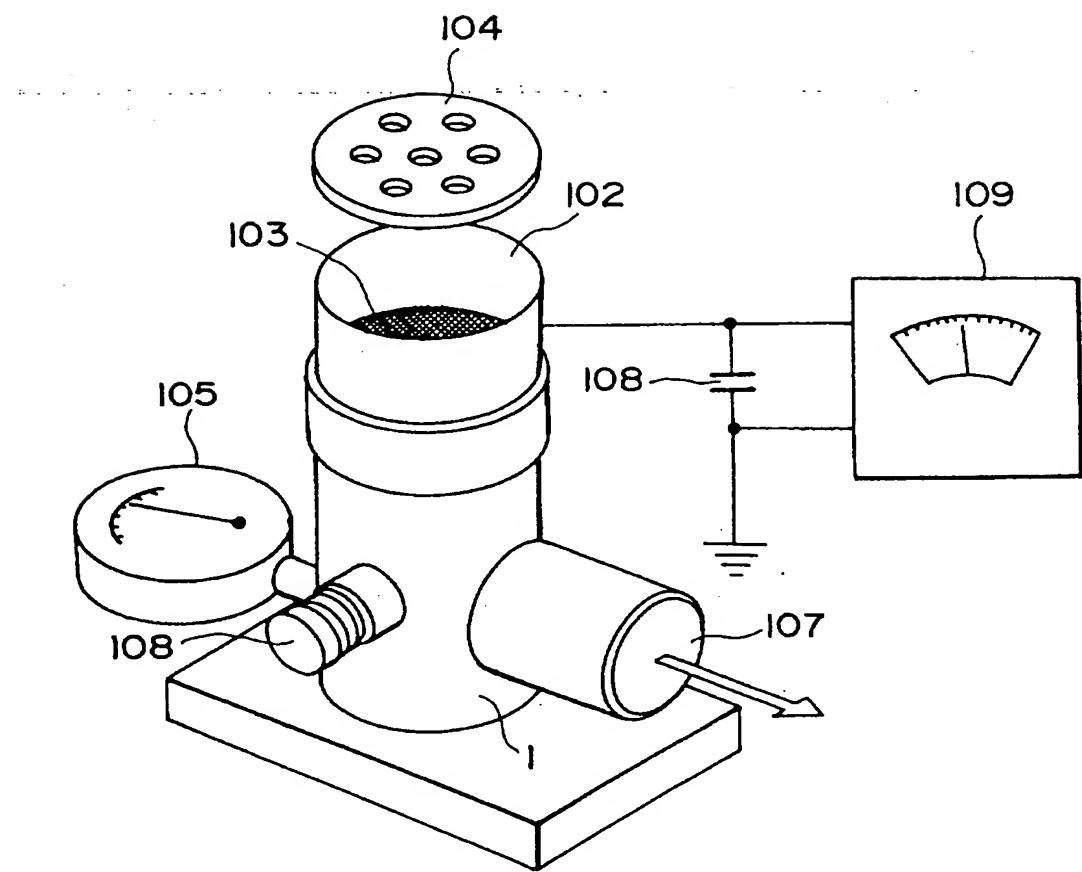


图 10